

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 2 日
Date of Application:

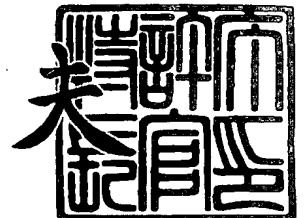
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 9 2 3 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 9 2 3 0]

出 願 人 富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 1 0 2 1 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 FE03-02143
【提出日】 平成15年 8月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01C 07/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 渡辺 美穂
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 平方 昌記
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 穴澤 一則
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 真鍋 力
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 岸 健太郎
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 重松 大志
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 磯崎 隆司
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 渡邊 浩之
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 大間 茂樹
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい、富士ゼロックス株式会社内
 【氏名】 岡田 晋輔
【特許出願人】
 【識別番号】 000005496
 【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社
 【電話番号】 046-238-8516

【代理人】
【識別番号】 100087343
【弁理士】
【氏名又は名称】 中村 智廣
【選任した代理人】
【識別番号】 100082739
【弁理士】
【氏名又は名称】 成瀬 勝夫
【選任した代理人】
【識別番号】 100085040
【弁理士】
【氏名又は名称】 小泉 雅裕
【選任した代理人】
【識別番号】 100108925
【弁理士】
【氏名又は名称】 青谷 一雄
【選任した代理人】
【識別番号】 100114498
【弁理士】
【氏名又は名称】 井出 哲郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100120710
【弁理士】
【氏名又は名称】 片岡 忠彦
【選任した代理人】
【識別番号】 100110733
【弁理士】
【氏名又は名称】 鳥野 正司
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012058
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9004814
【包括委任状番号】 9004812
【包括委任状番号】 9004813
【包括委任状番号】 9700092
【包括委任状番号】 0000602
【包括委任状番号】 0202861
【包括委任状番号】 0215435

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体により構成された電気抵抗体を備えることを特徴とする抵抗素子。

【請求項 2】

前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCO}-)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCO}-)\text{CH}_2\text{OCO}$ 、および $-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの化学構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗素子。

【請求項 3】

前記カーボンナノチューブ構造体が、官能基が結合された複数のカーボンナノチューブを含む溶液を硬化させることにより、前記カーボンナノチューブが接続された複数の前記官能基間を化学結合させて架橋部位が形成されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗素子。

【請求項 4】

前記架橋部位は、前記溶液中に含まれる架橋剤により複数の前記官能基間を架橋した構造であることを特徴とする請求項 2 に記載の抵抗素子。

【請求項 5】

前記架橋剤が、非自己重合性の架橋剤であることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗素子。

【請求項 6】

前記官能基が、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-\text{COX}$ (X はハロゲン原子)、 $-\text{NH}_2$ 、および $-\text{NCO}$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であり、前記架橋剤が、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得る架橋剤であることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗素子。

【請求項 7】

前記架橋剤が、グリセリン、エチレングリコール、ブテンジオール、ヘキシジオール、ヒドロキノンおよびナフタレンジオールからなる群より選ばれる少なくとも一つの架橋剤であり、前記官能基が、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得る官能基であることを特徴とする請求項 6 に記載の抵抗素子。

【請求項 8】

前記官能基が、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-\text{COX}$ (X はハロゲン原子)、 $-\text{NH}_2$ および $-\text{NCO}$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であり、前記架橋剤が、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも一つの架橋剤であり、前記官能基と前記架橋剤とが、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるようにそれぞれ選択されたことを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗素子。

【請求項 9】

前記官能基が、 $-\text{COOR}$ (R は、置換または未置換の炭化水素基) および/または $-\text{COOH}$ であることを特徴とする請求項 2 に記載の抵抗素子。

【請求項 10】

前記架橋剤が、ポリオールであることを特徴とする請求項 9 に記載の抵抗素子。

【請求項 11】

前記架橋剤が、グリセリン、エチレングリコール、ブテンジオール、ヘキシジオール、ヒドロキノンおよびナフタレンジオールからなる群より選ばれる少なくとも一つの架橋剤を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の抵抗素子。

【請求項 12】

前記架橋剤が、ポリアミンであることを特徴とする請求項 9 に記載の抵抗素子。

【請求項 13】

前記架橋剤が、コンゴーレッドであることを特徴とする請求項 9 に記載の抵抗素子。

【請求項 14】

前記架橋剤が、アンモニウム錯体であることを特徴とする請求項 9 に記載の抵抗素子。

【請求項 15】

前記架橋剤が、cis-プラチンであることを特徴とする請求項 9 に記載の抵抗素子。

【請求項 16】

前記架橋部位は、複数の前記官能基同士の化学結合により形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の抵抗素子。

【請求項 17】

前記化学結合を生ずる反応が、脱水縮合、置換反応、付加反応および酸化反応からなる群より選ばれる少なくとも一つの反応であることを特徴とする請求項 16 に記載の抵抗素子。

【請求項 18】

前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が、 $-COOCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NCH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCOO-$ 、および、 $-S-S-$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの化学構造であることを特徴とする請求項 16 に記載の抵抗素子。

【請求項 19】

官能基を有するカーボンナノチューブを脱水縮合させてナノチューブを架橋させたことを特徴とする請求項 16 に記載の抵抗素子。

【請求項 20】

前記官能基が $-COOH$ であることを特徴とする請求項 19 に記載の抵抗素子。

【請求項 21】

前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が、 $-COOCO-$ であることを特徴とする請求項 20 に記載の抵抗素子。

【請求項 22】

前記複数のカーボンナノチューブが、マルチウォールカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗素子。

【請求項 23】

官能基を結合された複数のカーボンナノチューブを含む溶液を基体表面に供給する供給工程と、電気抵抗体として用いられ、複数の前記官能基間を化学結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体を形成する架橋工程とを含むことを特徴とする抵抗素子の製造方法。

【請求項 24】

前記供給工程が、前記溶液を前記基体表面に塗布する塗布工程であることを特徴とする請求項 23 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 25】

前記カーボンナノチューブ構造体を前記電気抵抗体に応じた形状にパターンニングするパターンニング工程を備えたことを特徴とする請求項 23 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 26】

前記パターンニング工程は、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体を前記電気抵抗体に応じたパターンにパターンニングする工程であることを特徴とする請求項 25 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 27】

前記パターンニング工程が、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、

前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体を除去する除去工程と、を含むことを特徴とする請求項 25 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 28】

前記除去工程において、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体およびレジスト層が積層された面に、酸素分子のラジカルを照射することを特徴とする請求項 27 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 29】

酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体およびレジスト層が積層された面に照射するラジカルとして用いることを特徴とする請求項 29 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 30】

前記パターンニング工程が、除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程を含むことを特徴とする請求項 27 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 31】

前記レジスト層が、樹脂層であることを特徴とする請求項 27 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 32】

前記パターンニング工程が、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体を前記電気抵抗体に応じたパターンにパターンニングする工程であることを特徴とする請求項 25 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 33】

前記溶液は、複数の前記官能基間を架橋する架橋剤を含むことを特徴とする請求項 23 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 34】

前記架橋剤が、非自己重合性の架橋剤であることを特徴とする請求項 25 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 35】

前記官能基が、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COX$ (X はハロゲン原子)、 $-NH_2$ および $-NCO$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であり、前記架橋剤が、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得る架橋剤であることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 36】

前記架橋剤が、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも一つの架橋剤であり、前記官能基が、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得る官能基であることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 37】

前記官能基が、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COX$ (X はハロゲン原子)、 $-NH_2$ および $-NCO$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であり、前記架橋剤が、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも一つの架橋剤であり、前記官能基と前記架橋剤とが、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるようにそれぞれ選択されたことを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 38】

前記官能基が、 -COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) または -COOH であることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 39】

前記架橋剤が、ポリオールであることを特徴とする請求項 38 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 40】

前記架橋剤が、グリセリン、エチレングリコール、ブテンジオール、ヘキシジオール、ヒドロキノンおよびナフタレンジオールからなる群より選ばれる少なくとも一つの架橋剤であることを特徴とする請求項 34 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 41】

前記溶液が、さらに溶剤を含むことを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 42】

前記架橋剤が溶剤を兼ねることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 43】

前記架橋剤が、ポリアミンであることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 44】

前記架橋剤が、コンゴーレッドであることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 45】

前記架橋剤が、アンモニウム錯体であることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 46】

前記架橋剤が、*cis*-プラチンであることを特徴とする請求項 33 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 47】

前記化学結合を生ずる反応が、複数の前記官能基同士を化学結合させる反応であることを特徴とする請求項 23 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 48】

前記溶液は、前記官能基同士の化学結合を生じさせる添加剤を含むことを特徴とする請求項 47 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 49】

前記反応が脱水縮合であって、前記添加剤が縮合剤であることを特徴とする請求項 48 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 50】

前記官能基が、 -COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基)、 -COOH 、 -COX (Xはハロゲン原子)、 -OH 、 -CHO 、および -NH_2 からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 49 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 51】

前記官能基が -COOH であることを特徴とする請求項 49 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 52】

前記縮合剤が、硫酸、N-エチル-N-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドおよびジシクロヘキシルカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一つの縮合剤であることを特徴とする請求項 51 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 53】

前記反応が置換反応であって、前記添加剤が塩基であることを特徴とする請求項 48 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 54】

前記官能基が、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{X}$ （ X はハロゲン原子）、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることを特徴とする請求項 53 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 55】

前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジンおよびナトリウムエトキシドからなる群より選ばれる少なくとも一つの塩基であることを特徴とする請求項 53 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 56】

前記反応が付加反応であることを特徴とする請求項 47 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 57】

前記官能基が、 $-\text{OH}$ 、および／または $-\text{NCO}$ であることを特徴とする請求項 56 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 58】

前記反応が酸化反応であることを特徴とする請求項 47 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 59】

前記官能基が、 $-\text{SH}$ であることを特徴とする請求項 58 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 60】

前記溶液には、酸化反応促進剤を含むことを特徴とする請求項 58 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 61】

前記酸化反応促進剤が、ヨウ素であることを特徴とする請求項 60 に記載の抵抗素子の製造方法。

【請求項 62】

複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して相互に架橋した網目構造を構成してなり、所定の電気抵抗率の温度依存性をもつカーボンナノチューブ構造体をサーミスタ素地として用いたことを特徴とするサーミスタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】抵抗素子、その製造方法およびサーミスタ

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気抵抗体としてカーボンナノチューブ構造体を用いた抵抗素子、その製造方法およびサーミスタに関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献1】特開2002-110402号公報

【特許文献2】特表2002-503204号公報

【0003】

カーボンナノチューブ（CNT）は、その特異な形状や特性ゆえに、様々な応用が考えられている。カーボンナノチューブの形状は炭素原子の六員環で構成されるグラフェンシートを巻いた1次元性を有する筒状であり、グラフェンシートが1枚の構造のカーボンナノチューブを単層ナノチューブ（SWNT）、多層の場合を多層ナノチューブ（MWNT）と呼ぶ。SWNTは直径約1 nm、多層カーボンナノチューブは数十 nm 程度であり、従来のカーボンファイバーと呼ばれる物よりも極めて細い。

【0004】

また、カーボンナノチューブは、マイクロメートルオーダーの長さを有し、直径とのアスペクト比が非常に大きいことが特徴的である。さらに、カーボンナノチューブは炭素原子の六員環の配列が螺旋構造をとることから、金属性と半導体性の両方の性質を有するという、極めて希有な特性を有する物質である。加えて、カーボンナノチューブの電気伝導性は極めて高く、電流密度に換算すると100 MA/cm²以上の電流を流すことができる。

【0005】

カーボンナノチューブは、電気的特性だけではなく、機械的性質についても優れた点を有する。すなわち、炭素原子のみで構成されているため、非常に軽量であるにもかかわらず、1 TPaを越えるヤング率を有し、極めて強靱である。また、ケージ物質であるために弾力性・復元性にも富んでいる。このように、カーボンナノチューブは様々な優れた性質を有するため、工業材料として、極めて魅力的な物質である。

【0006】

これまでに、カーボンナノチューブの優れた特性を利用した応用研究が数多く行われている。樹脂の強化や伝導性複合材料としてカーボンナノチューブを添加したり、走査プローブ顕微鏡の探針として利用されたりしている。また、微小電子源として、電界放出型電子素子やフラットディスプレイとしてカーボンナノチューブが利用され、さらに水素貯蔵への応用が進められている。

【0007】

このように、カーボンナノチューブは、種々の応用が考えられるが、特に電子材料・電子デバイスとしての応用が注目を浴びている。既にダイオードやトランジスタなどの電子デバイスの試作が行われており、現在のシリコン半導体に代わるものとして期待されている。

【0008】

ところで、従来、電気回路中で使われる抵抗体には、炭素皮膜抵抗、ソリッド抵抗等が用いられているが、これらの抵抗体の有する問題点として、温度係数が大きいこと、抵抗値の誤差が大きいこと、抵抗体の結晶粒界面に起因するノイズが大きいことなどが上げられる。

【0009】

また、抵抗体は電気エネルギーを熱エネルギーに変えて利用する面状発熱体、たとえば電気カーペットや床暖房機器としても使われている。このような発熱体としては従来金属導電抵抗線が用いられている。この場合、製品重量は金属線を使用する関係上、きわめて

重いという問題点がある。また、金属導線抵抗線が損傷しやすく、そのため局部高温を招き正常な発熱機能を停止し、火災発生の原因となるおそれがある。

【0010】

そこで最近では、高温まで化学的に安定なカーボンナノチューブを抵抗体に使うことがされている。例えば、特許文献1では、導電性粉末（カーボンナノチューブ）をバインダー樹脂に分散させて抵抗体としている。樹脂中のカーボンナノチューブの配合割合を変えることで抵抗値を変え、発熱量（抵抗値）を制御することができるとされている。

【0011】

この場合、電気抵抗値を一定にするためには、樹脂中でのカーボンナノチューブの分散状態が非常に重要になる。しかしながら、バインダー樹脂中にカーボンナノチューブを均一に分散させることは難しく、抵抗値を再現性良く制御することはできない。

【0012】

また、電気抵抗体の一つの利用形態として、電気抵抗率の温度依存性を利用したサーミスタがある。電気回路の集積度の大幅な向上に伴う電気回路基板の温度分布測定、複写機内での温度測定、医療用サーミスタ温度プローブ、石油気化器用温度プローブ、給湯器用湯温センサ、洗濯機用温度センサ、エアフローセンサなど広く産業に利用されている。しかしながら従来のサーミスタは表面実装用の小さなものでも厚さが0.5mm程度と厚く、より小さく薄いサーミスタの開発が望まれている。

【0013】

従来広く使用されているNTCサーミスタでは、Mn、Ni、Co、Fe、Cu等の金属酸化物を焼結した金属酸化物が主に使われているが、作成時に焼結温度として高い温度が必要であった。また、バインダー中にカーボンナノチューブを導電材料として分散した抵抗体では安定した抵抗値が得られにくいことから、これまでサーミスタとして利用された例はなかった。

【0014】

特許文献1には、官能化されたカーボンナノチューブを用いて3次元構造のカーボンナノチューブを形成することが可能である旨開示されている。しかし、当該文献にはアルミニウムやシリカのアルコキシド（当該アルコキシド自体は、絶縁物となる。）を架橋剤として用いてカーボンナノチューブ同士を結合させるものが開示されている。しかしながら、カーボンナノチューブ同士が架橋された構造体の用途に関して、絶縁物となる可能性の高いアルコキシド膜を用いて実用的な導電性やカーボンナノチューブの諸特性を発揮させることができるのかに関しては十分な検討がなされていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

以上のようにこれまでのカーボンナノチューブを用いた抵抗素子は、再現性および安定性が低いという問題があった。また、カーボンナノチューブを用いてサーミスタを構成するということも着想されていなかった。

【0016】

本発明では、再現性及び安定性が従来のカーボンナノチューブ分散型の抵抗体と比較して優れた抵抗素子の提供、および、カーボンナノチューブを用いた新たなサーミスタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記課題を解決するために、本発明の抵抗体は複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して相互に架橋した網目構造を有するカーボンナノチューブ構造体を電気抵抗体として用いた抵抗素子であることを特徴とする。

【0018】

本発明者等は、カーボンナノチューブ同士を架橋する架橋部位の分子構造を変えることで抵抗値を変化させることができることを見出した。従って、架橋部位の構造を選択して

カーボンナノチューブ構造体を形成することで、所定の抵抗値に制御することが可能となる。

【0019】

また、安定したパターンニングが可能なため、塗布膜の形状を微細加工して、所望の抵抗値を有する抵抗素子とすることもできる。

【0020】

このため、本発明の抵抗素子は、単なるカーボンナノチューブの分散膜を電気抵抗体に用いたときのように、カーボンナノチューブ同士の接触状態並びに配置状態が不安定になることで抵抗値が不安定になるといったことがなく、安定した抵抗素子を提供することができる。

【0021】

前記カーボンナノチューブ構造体は、官能基を有するカーボンナノチューブおよび前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を硬化させることにより、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤とを架橋反応させて架橋部位が形成されてなるものであることが好ましい。このとき、前記架橋剤としては、非自己重合性の架橋剤であることが好ましい。

【0022】

前記架橋剤の特性として、それら同士が重合反応をするような性質（自己重合性）を有すると、当該架橋剤自身がランダムに複数連結した重合体を前記連結基が含む状態となってしまう場合があり、設計値通りの抵抗値を持った抵抗体を作製することが難しい場合がある。

【0023】

一方、前記架橋剤が非自己重合性であれば、カーボンナノチューブ相互の間隔を、使用した架橋剤の残基のサイズに制御することができるため、所望のカーボンナノチューブのネットワーク構造を高い再現性で得られるようになる。さらに架橋剤の残基のサイズを小さくすれば、電氣的にも物理的にも極めて近接した状態に、カーボンナノチューブ相互の間隔を構成することができ、また、構造体中のカーボンナノチューブを密に構造化できる。

【0024】

したがって、前記架橋剤が非自己重合性であれば、本発明における前記カーボンナノチューブ構造体を、カーボンナノチューブ自身が有する電気特性ないし物理的特性を極めて高い次元で発揮することができるものとすることができる。この結果、所定の抵抗値を持った抵抗体を作製することができる。なお、本発明において「自己重合性」とは、架橋剤同士が、水分等他の成分の存在の下、あるいは他の成分の存在なしに、相互に重合反応を生じ得る性質をいい、「非自己重合性」とは、そのような性質を有しないことを言う。

【0025】

なお、前記架橋剤として非自己重合性のものを選択すれば、本発明の塗布膜におけるカーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、主として同一の架橋構造となる。

【0026】

前記官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）、 $-COX$ （ X はハロゲン原子）、 $-NH_2$ および $-NCO$ を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの基を選択することが好ましく、その場合、前記架橋剤として、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0027】

また、好ましい前記架橋剤としては、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートを挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤を選択することが好ましく、その場合、前記官能基として、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0028】

上記好ましい前記官能基として例示された群、および、上記好ましい前記架橋剤として例示された群より、それぞれ少なくとも1つの官能基および架橋剤を、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるように選択することが好ましい。

【0029】

前記官能基としては、 $-COOH$ 、または $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）を特に好適なものとして挙げることができる。カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入することは、比較的容易である。しかも得られる物質（カーボンナノチューブカルボン酸）は、反応性に富み、 N -エチル- N' -(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等の脱水縮合剤を利用することで、容易に架橋反応をおこし、塗布膜形成に適する。また、 $-COOH$ をエステル化して官能基を $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）とすることは比較的容易であり、この官能基は架橋反応しやすく、塗布膜形成に適している。

【0030】

また、当該官能基に対応する前記架橋剤として、ポリオール、ポリアミン、アンモニウム錯体、コンゴーレッド、cis-プラチンを挙げることができる。これらの物質は、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）、あるいは $-COOH$ との反応により硬化し、容易に強固な架橋体を形成する。

【0031】

特にポリオールは取り扱いの容易性と環境への負荷が小さいことから望ましく、さらにポリオールとしては、グリセリン、エチレングリコール、ブテンジオール、ヘキシジオール、ヒドロキノンおよびナフタレンジオールは、分子サイズが大きすぎないことから、カーボンナノチューブ構造体が絶縁体とならず、電気抵抗素子として利用することができる程度の導電性を示すことから好ましい。

【0032】

また、架橋部位を架橋剤を用いずに、複数の前記官能基同士の化学結合により形成する形態も好ましい。この場合にも架橋剤を介して架橋部位を形成した場合と同様にカーボンナノチューブ構造体の構造が安定しているため、安定した特性を得ることができる。

【0033】

このような化学結合を生ずる反応としては、脱水縮合、置換反応、付加反応および酸化反応から選ばれる一つであることが、カーボンナノチューブ自体への影響を避けて官能基同士の結合反応を生じさせることができる点で好ましい。

【0034】

また、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が、 $-COOCO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NCH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCOO-$ 、および、 $-S-S-$ から選ばれる一つであることが好ましく、この構造を架橋部位とするカーボンナノチューブ構造体は、架橋部位の長さが十分に短いことから所定の電気伝導性を示し、完全絶縁体とならず電気抵抗体として用いることができるようになる。

【0035】

なお、カーボンナノチューブ構造体を構成する複数のカーボンナノチューブは、マルチウォールカーボンナノチューブであることがより好ましい。単層カーボンナノチューブでも構成することが可能であるが、単層カーボンナノチューブに流すことができる最大電流は小さいため、十分なパッシベーションをせず継続使用すると徐々にナノチューブが切断され、抵抗体が高抵抗化していく恐れがある。多層カーボンナノチューブは、より大きい電流を流すことができるため、抵抗体としてより安定的に継続使用することができる。

【0036】

本発明の抵抗素子の製造方法は、官能基を結合された複数のカーボンナノチューブを含む溶液（以下、単に「架橋塗布液」という場合がある。）を基体表面に供給する供給工程と、電気抵抗体として用いられ、複数の前記官能基間を化学結合させて、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体を形

成する架橋工程とを含むことを特徴とする。

【0037】

基体表面に官能基を結合された複数のカーボンナノチューブを含む溶液を供給し、架橋工程で、この塗布後による塗布膜を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体を形成する。そしてこのカーボンナノチューブ構造体を電気抵抗体として用いる。この2つの工程を経ることで、前記基体表面において、カーボンナノチューブ構造体の構造自体を安定化させることができる。

【0038】

さらに、供給工程を、基体の表面に架橋塗布液を塗布する塗布工程とすることで、基体の全面あるいはその表面の一部に容易にカーボンナノチューブ構造体の塗布膜を形成することができる点で、好ましい。

【0039】

更に、好ましくは、パターニング工程を備えて、前記カーボンナノチューブ構造体層を電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする。この段階では既に上記架橋工程でカーボンナノチューブ構造体層の構造自体が安定化しており、この状態でパターニングをするため、パターニング工程においてカーボンナノチューブが飛散してしまうといった不具合が生じる懸念が無く電気抵抗体に応じたパターンにパターニングすることが可能となる。また、カーボンナノチューブ構造体層の膜自体が構造化しているので、確実にカーボンナノチューブ相互間の接続が確保され、カーボンナノチューブを用いた抵抗素子を形成することができるようになる。

【0040】

前記パターニング工程としては、以下AおよびBの2つの態様を挙げることができる。

【0041】

A：前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする工程である態様。

【0042】

前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする操作としては、前記パターニング工程がさらに、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層（好ましくは、樹脂層）を設けるレジスト層形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行う（好ましくは、酸素分子のラジカルを照射。当該酸素分子のラジカルは、酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを利用することができる。）ことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、の2つの工程に分かれている態様が挙げられる。この場合、除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程を含むことで、パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を表出させることができる。

【0043】

またこの態様においては、その他、前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする操作としては、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする態様が挙げられる。

【0044】

B：前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する

除去工程と、を含む工程である態様、がある。

【0045】

本発明の抵抗素子の製造方法においては、複数の前記官能基間を化学結合させる好ましい第1の方法は、溶液中に複数の前記官能基間を架橋する架橋剤を含むことである。

【0046】

特に前記架橋剤として、非自己重合性の架橋剤を用いることが好ましい。前記架橋剤として自己重合性の架橋剤を用い、架橋工程における架橋反応中あるいはそれ以前に、架橋剤同士が相互に重合反応を起こしてしまうと、架橋剤同士の結合がランダムに巨大化・長大化し、必然的にこれらに結合するカーボンナノチューブ相互の間隙自体が大きく離間してしまう。このとき、架橋剤同士の自己重合性による反応の程度を制御することは事実上困難であるため、カーボンナノチューブ相互間の架橋構造が、架橋剤同士の重合状態のばらつきに応じて、ばらついてしまう。

【0047】

しかし、非自己重合性の架橋剤を用いれば、少なくとも架橋工程ないしそれ以前に架橋剤同士が相互に重合することがなく、カーボンナノチューブ相互の間の架橋部位には、前記官能基の架橋反応後に残存する残基同士の間に、架橋剤の1つの架橋反応による残基だけが連結基として介在することとなる。この結果、得られるカーボンナノチューブ構造体層は、全体として特性が均一化され、この層をパターンニング工程でパターンニングした場合にも、パターンニング後のカーボンナノチューブ構造体層の特性ばらつきを大きく低減することができる。

【0048】

また、前記架橋剤同士が架橋しなければ、複数種類の非自己重合性の架橋剤を混合して、カーボンナノチューブ間を複数種類の架橋剤で架橋させても、カーボンナノチューブ間の間隔を制御することができるので、同様のばらつき低減の効果をを得ることができる。一方、段階的に異なる架橋剤を用いて架橋させる場合には、最初の架橋段階で非自己重合性の架橋剤を用いて架橋すればカーボンナノチューブの網目構造の骨格はカーボンナノチューブ間の距離が制御された状態で出来上がっているため、後の架橋工程で自己重合性の架橋剤もしくは最初の架橋剤（もしくはその残基）に架橋する架橋剤を用いてもよい。

【0049】

また、本発明の抵抗素子の製造方法において、架橋部位を形成する第2の好ましい方法は、複数の前記官能基同士を化学結合させる方法である。

【0050】

このようにすることで、結合させる官能基によってカーボンナノチューブ間を結合させる架橋部位のサイズが一定となる。カーボンナノチューブは極めて安定な化学構造であるため、修飾させようとした官能基以外の官能基等が結合する可能性は低く、この官能基同士を化学結合させた場合は、設計した架橋部の構造とすることができ、カーボンナノチューブ構造体を均質なものとすることができる。この結果、得られる抵抗体も安定かつ均質なものとすることができる。

【0051】

さらに、官能基同士の化学結合であることから、官能基間を架橋剤を用いて架橋した場合に比べて、カーボンナノチューブ間の架橋部の長さを短くできるので、カーボンナノチューブ構造体が密となり、構造体内での抵抗のばらつきが小さくなる。

【0052】

官能基同士を化学結合させる反応としては、縮合、置換反応、付加反応、酸化反応が特に好ましい。

【0053】

本発明の抵抗素子の製造方法において、前記官能基としては、縮合反応では $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）、 $-COOH$ 、 $-COX$ （ X はハロゲン原子）、 $-OH$ 、 $-CHO$ 、 $-NH_2$ から選ばれる少なくとも一つ、置換反応では $-NH_2$ 、 $-X$ （ X はハロゲン原子）、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-OSO_2CH_3$ および $-OSO_2(C_6H_4)C$

H₃から選ばれる少なくとも一つ、付加反応では-OH、および-NCOから選ばれる少なくとも一つ、酸化反応では-SHが好ましい。

【0054】

なお、本発明の抵抗素子の製造方法においては、上記官能基を含む分子をカーボンナノチューブに結合させて、上に列挙した官能基部分で化学結合して架橋部位を構成しても良い。

【0055】

この反応が脱水縮合である場合には、縮合剤を添加することが好ましい。また、官能基は、-COOR（Rは、置換または未置換の炭化水素基）、-COOH、-COX（Xはハロゲン原子）、-OH、-CHO、-NH₂から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0056】

特に縮合反応で用いる前記官能基としては、-COOHを特に好適なものとして挙げることができる。カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入することは、比較的容易であり、しかも得られる物質（カーボンナノチューブカルボン酸）は、反応性に富む。このため網目構造を形成するための官能基を、一本のカーボンナノチューブの複数箇所に導入しやすく、さらにこの官能基は縮合反応しやすいことから、カーボンナノチューブ構造体の形成に適している。

【0057】

また、本発明の抵抗素子の発明を通じて、複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して相互に架橋した網目構造を構成し、所定の電気抵抗率の温度依存性をもつカーボンナノチューブ構造体をサーミスタ素地として用いることで、抵抗素子をサーミスタとして用いることができることも新たに見出した。

【0058】

なお、ここで所定の電気抵抗率としたのは、次の理由による。電気抵抗率の温度依存性は、計測する温度範囲と印加する電源の最大出力によって異なる。この結果、適切なカーボンナノチューブ構造体、即ち架橋部位の構造も異なる。例えば、同じ最大電流出力の電圧源を用いる場合、0℃～100℃の温度範囲を計測対象とする場合と、0℃～500℃を計測対象にする場合では、前者の方が温度変化率の高いものを選択できる。したがって、用途に応じて適宜カーボンナノチューブ構造体を選択すればよい。

【0059】

またサーミスタの構造としては、本発明の架橋部位による網目構造化されたカーボンナノチューブ構造体をサーミスタ素地に用いる場合、容易に安定な膜化が可能であることと印刷方式によるパターンングおよびエッチングによるパターンングも可能となることから、チップNTC（Negative Temperature Coefficient：温度上昇に対して抵抗率が低下する負の抵抗特性を有する）サーミスタを構成することがより適している。チップ型とする場合に単層型でも積層型でも利用可能である。なお、単層型とはサーミスタ素地に2つの電極を形成したもので、積層型とはさらに内部電極を形成したものである。

【発明の効果】

【0060】

以上説明したように本発明によれば、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を有する塗布膜を用いた抵抗素子で、カーボンナノチューブの架橋分子を変えることにより所望の抵抗値を示す抵抗素子を提供できる。またカーボンナノチューブが網目構造化されているので、変形や応力に対して強靱かつ柔軟な抵抗素子を提供することができる。さらに同様の効果を有する新たな構造のサーミスタを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0061】

以下、本発明を抵抗素子とその製造方法とに分けて詳細に説明する。

【0062】

〔抵抗素子〕

電気抵抗素子については、周知であり特に詳細に説明するまでもないが、本発明の抵抗素子は、電気抵抗体を複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体で構成することを特徴としている。抵抗素子は、抵抗体に2本の導線を固定して設けるものや、摺動電気接点を当接させて抵抗値を可変とするもの、基板の電極上に半田を用いて固定することで特に導線を設けないもの等多様にあり、本発明の抵抗素子はこれらを包含するものである。

【0063】

図1に抵抗素子の構成の一例を示す。この例の抵抗素子は、架橋部位を介して複数のカーボンナノチューブが網目構造化したナノチューブ構造体1で構成され、この両端に電極2を接続して構成されるものである。

【0064】

本実施形態の抵抗素子は、電気抵抗体が複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体で構成されているため、単なるカーボンナノチューブの分散膜を電気抵抗体に用いたときのように、カーボンナノチューブ同士の接触状態並びに配置状態が不安定になることで抵抗値が安定しなくなるといったことがなく、安定した抵抗体を提供することができる。

【0065】

なお、カーボンナノチューブ構造体に対して所定の形状にパターンニングを要する場合、基体に応じて、直接基体表面でカーボンナノチューブ構造体層をパターンニングすることができる場合と、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層を担持する基体ごと第2の基体に貼付けて利用する場合、あるいは、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層のみを転写する場合等がある。

【0066】

特に、本発明の抵抗素子は、可撓性ないし柔軟性を有する基板を基体とした場合にも、後述する通り容易に製造することができ、しかも表面に形成されたカーボンナノチューブ構造体層が架橋構造を有しているため、当該基板を曲げ変形しても、表面のカーボンナノチューブ構造体層が破断する危険性が少なく、変形によるデバイスの性能劣化が低減される。特に抵抗素子として用いる場合には、折り曲げによる断線での抵抗値が増加が低減される。可撓性ないし柔軟性を有する基板の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド等の各種樹脂を挙げることができる。

【0067】**＜カーボンナノチューブ構造体＞**

本発明において「カーボンナノチューブ構造体」とは、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するものである。相互に架橋した網目構造を構成するようにカーボンナノチューブの層を形成することができれば、当該カーボンナノチューブ構造体は如何なる方法で形成されたものであっても構わないが、後述する本発明の抵抗素子の製造方法により製造されたものであることが、容易に製造可能であるとともに、低コストでしかも高性能な電気抵抗体を得ることができ、しかも特性の均一化や制御が容易である。

【0068】

後述する本発明の抵抗素子の製造方法により製造された本発明の抵抗素子における電気抵抗体として用いられる前記カーボンナノチューブ構造体の第1の構造は、官能基を有するカーボンナノチューブおよび前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液（架橋塗布液）を硬化させることにより、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤とを架橋反応させて架橋部位が形成されてなるものである。また、カーボンナノチューブ構造体の第2の構造は、官能基を有するカーボンナノチューブの官能基同士が化学結合して架橋部位が形成されてなるものである。

【0069】**＜基体＞**

本発明において「基体」とは、カーボンナノチューブ構造体が形成される対象を言う。ここで「基体」とは、カーボンナノチューブ構造体を形成するために官能基で修飾されたカーボンナノチューブと必要な添加剤の混合液が供給される部材であり、型のように構造体の形成後に構造体と分離されるものであったり、基板としてカーボンナノチューブ構造体を用いたデバイスの一部を構成するものであってもよい。本発明において、基体は平板状のものに限定されるものではなく、球面状、曲面状、凹凸を有する形状、不定形状等あらゆる表面形状のものであっても構わない。

【0070】

なお、カーボンナノチューブを層状に形成するときは、基体の形状に応じて、直接基体表面でカーボンナノチューブ構造体層をパターンニングすることができる場合と、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層を担持する基体ごと第2の基体に貼付けて利用する場合、あるいは、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層のみを転写する場合等がある。

【0071】

基体の材質としては、特に限定されるものではなく、従来より電子デバイスの基板として用いられてきた各種材料（シリコンウエハー、酸化亜鉛基板等）は勿論、その他各種樹脂材料や無機材料を問題なく利用することができる。一般に表面が絶縁性の基板が用いられるが、形成されるカーボンナノチューブ構造体層の機能によっては、絶縁性のないもの（導体もしくは半導体）であっても構わない。

【0072】

特に、本発明のカーボンナノチューブ構造体は、可撓性ないし柔軟性を有する基板を基体とした場合にも、後述する通り容易に製造することができ、しかも表面に形成されたカーボンナノチューブ構造体層が架橋構造を有しているため、当該基板を曲げ変形しても、表面のカーボンナノチューブ構造体層が破断する危険性が少なく、変形によるデバイスの性能劣化が低減される。特にカーボンナノチューブ構造体としては、官能基同士が化学結合しているため、構造体の特性が均質にできる。可撓性ないし柔軟性を有する基板の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド等の各種樹脂を挙げることができる。

【0073】

＜カーボンナノチューブ構造体層＞

本発明において「カーボンナノチューブ構造体層」とは、複数のカーボンナノチューブが、少なくともその一端がそれぞれ異なるカーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成された架橋部位を介して、相互に化学結合した網目構造を構成する層である。官能基同士の化学結合を介して相互に架橋した網目構造を構成するようにカーボンナノチューブの層を形成することができれば、当該カーボンナノチューブ構造体層は如何なる方法で形成されたものであっても構わないが、後述する本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法により製造されたものであることが、容易に製造可能であるとともに、低コストでしかも高性能なカーボンナノチューブ構造体を得ることができ、しかも特性の均一化や制御が容易である。

【0074】

後述する本発明のカーボンナノチューブ構造体の製造方法により製造された本発明のカーボンナノチューブ構造体として用いられる前記カーボンナノチューブ構造体層は、官能基を有するカーボンナノチューブと、必要に応じて添加される、官能基を化学結合させる添加剤を含む溶液（架橋塗布液）を硬化させることにより、カーボンナノチューブが有する官能基同士が反応して架橋部位が形成されてなるものである。

【0075】

以下、当該製造方法による例を挙げて、本実施形態の抵抗素子における前記カーボンナノチューブ構造体層について説明する。なお、特に説明しない場合は、架橋部位の構造を問わない事項である。

【0076】

(カーボンナノチューブ)

本発明において、主要な構成要素であるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでも、二層以上の多層カーボンナノチューブでも構わない。いずれのカーボンナノチューブを用いるか、あるいは双方を混合するかは、抵抗素子の用途により、あるいはコストを考慮して、適宜、選択すればよい。

【0077】

また、単層カーボンナノチューブの変種であるカーボンナノホーン（一方の端部から他方の端部まで連続的に拡張しているホーン型のもの）、カーボンナノコイル（全体としてスパイラル状をしているコイル型のもの）、カーボンナノビーズ（中心にチューブを有し、これがアモルファスカーボン等からなる球状のビーズを貫通した形状のもの）、カップスタック型ナノチューブ、カーボンナノホーンやアモルファスカーボンで外周を覆われたカーボンナノチューブ等、厳密にチューブ形状をしていないものも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0078】

さらに、カーボンナノチューブ中に金属等が内包されている金属内包ナノチューブ、フラーレンまたは金属内包フラーレンがカーボンナノチューブ中に内包されるピーポッドナノチューブ等、何らかの物質をカーボンナノチューブ中に内包したカーボンナノチューブも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0079】

以上のように、本発明においては、一般的なカーボンナノチューブのほか、その変種や、種々の修飾が為されたカーボンナノチューブ等、いずれの形態のカーボンナノチューブでも、その反応性から見て問題なく使用することができる。したがって、本発明における「カーボンナノチューブ」には、これらのものが全て、その概念に含まれる。

【0080】

これらカーボンナノチューブの合成は、従来から公知のアーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD法のいずれの方法によっても行うことができ、本発明においては制限されない。これらのうち、高純度なカーボンナノチューブが合成できるとの観点からは、磁場中でのアーク放電法が好ましい。

【0081】

用いられるカーボンナノチューブの直径としては、0.3 nm以上100 nm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が、当該範囲を超えると、合成が困難であり、コストの点で好ましくない。カーボンナノチューブの直径のより好ましい上限としては、30 nm以下である。

【0082】

一方、一般的にカーボンナノチューブの直径の下限としては、その構造から見て、0.3 nm程度であるが、あまりに細すぎると合成時の収率が低くなる点で好ましくない場合もあるため、1 nm以上とすることがより好ましく、10 nm以上とすることがさらに好ましい。

【0083】

用いられるカーボンナノチューブの長さとしては、0.1 μ m以上100 μ m以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの長さが、当該範囲を超えると、合成が困難、もしくは、合成に特殊な方法が必要となりコストの点で好ましくなく、当該範囲未満であると、一本のカーボンナノチューブにおける架橋結合点数が少なくなる点で好ましくない。カーボンナノチューブの長さの上限としては、10 μ m以下であることがより好ましく、下限としては、1 μ m以上であることがより好ましい。

【0084】

前記架橋塗布液におけるカーボンナノチューブの含有量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、架橋剤もしくは官能基同士の結合のための添加剤の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えず、硬化後良好な塗布膜が形成される程度に高濃度であることが望まれるが、塗布

適性が低下するので、あまり高くし過ぎないことが望ましい。

【0085】

また、具体的なカーボンナノチューブの割合としては、既述の如く一概には言えないが、官能基の質量は含めないで、塗料全量に対し $0.01 \sim 10 \text{ g/l}$ 程度の範囲から選択され、 $0.1 \sim 5 \text{ g/l}$ 程度の範囲が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/l}$ 程度の範囲がより好ましい。

【0086】

使用しようとするカーボンナノチューブの純度が高く無い場合には、架橋塗布液の調製前に、予め精製して、純度を高めておくことが望ましい。本発明においてこの純度は、高ければ高いほど好ましいが、具体的には 90% 以上であることが好ましく、 95% 以上であることがより好ましい。純度が低いと、不純物であるアモルファスカーボンやタール等の炭素生成物に架橋剤が架橋して、カーボンナノチューブ間の架橋距離が変動してしまい、所望の特性を得られない場合があるためである。カーボンナノチューブの精製方法に特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。

【0087】

(官能基 1)

架橋部位を架橋剤を用いて形成する第 1 の方法では、カーボンナノチューブが有する官能基としては、カーボンナノチューブに化学的に付加させることができ、かつ、何らかの架橋剤により架橋反応を起こし得るものであれば、特に制限されず、如何なる官能基であっても選択することができる。具体的な官能基としては、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{MgX}$ 、 $-\text{X}$ (以上、 X はハロゲン)、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{CHOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}'_3$ (以上、 R 、 R^1 、 R^2 および R' は、それぞれ独立に、置換または未置換の炭化水素基) 等の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0088】

これらの中でも、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-\text{COX}$ (X はハロゲン原子)、 $-\text{NH}_2$ および $-\text{NCO}$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの基を選択することが好ましく、その場合、前記架橋剤として、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0089】

官能基の導入量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、官能基の種類、抵抗素子の用途等により異なり、一概には言えないが、1 本のカーボンナノチューブに 2 以上の官能基が付加する程度の量とすることが、得られる架橋体の強度、すなわち塗布膜の強度の観点から好ましい。なお、カーボンナノチューブへの官能基の導入方法については、後述の [抵抗素子の製造方法] の項において説明する。

【0090】

(架橋剤)

前記架橋塗布液において必須成分である架橋剤は、カーボンナノチューブの有する前記官能基と架橋反応を起こすものであればいずれも用いることができる。換言すれば、前記官能基の種類によって、選択し得る架橋剤の種類は、ある程度限定されてくる。また、これらの組み合わせにより、その架橋反応による硬化条件 (加熱、紫外線照射、可視光照射、自然硬化等) も、自ずと定まってくる。

【0091】

具体的に好ましい前記架橋剤としては、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートを挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの架橋剤を選択することが好ましく、その場合、前記官能基として、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0092】

特に、既述の好ましい前記官能基として例示された群、および、上記好ましい前記架橋

剤として例示された群より、それぞれ少なくとも1つの官能基および架橋剤を、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるように選択することが好ましい。下記表1に、カーボンナノチューブの有する官能基と、それに対応する架橋反応可能な架橋剤との組み合わせを、その硬化条件とともに列挙する。

【0093】

【表1】

カーボンナノチューブが 有する官能基	架橋剤	硬化条件
$-COOR$	ポリオール	加熱硬化
$-COX$	ポリオール	加熱硬化
$-COOH$	ポリアミン	加熱硬化
$-COX$	ポリアミン	加熱硬化
$-OH$	ポリカルボン酸エステル	加熱硬化
$-OH$	ポリカルボン酸ハライド	加熱硬化
$-NH_2$	ポリカルボン酸	加熱硬化
$-NH_2$	ポリカルボン酸ハライド	加熱硬化
$-COOH$	ポリカルボジイミド	加熱硬化
$-OH$	ポリカルボジイミド	加熱硬化
$-NH_2$	ポリカルボジイミド	加熱硬化
$-NCO$	ポリオール	加熱硬化
$-OH$	ポリイソシアナート	加熱硬化
$-COOH$	アンモニウム錯体	加熱硬化
$-COOH$	c i s -プラチン	加熱硬化

※ R は置換または未置換の炭化水素基

※ X はハロゲン

【0094】

これらの組み合わせの中でも、官能基側の反応性が良好な $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基) および $-COOH$ と、ポリオール、ポリアミン、アンモニウム錯体、コンゴーレッドおよび c i s -プラチンとの組み合わせが好適なものとして挙げられる。なお、本発明で言う「ポリオール」、「ポリアミン」および「アンモニウム錯体」とは、OH 基、 NH_2 基およびアンモニウム基を2以上有する化合物の総称である。

【0095】

別の観点から見ると、前記架橋剤としては、非自己重合性の架橋剤であることが好ましい。上記ポリオールの例として挙げたグリセリンやエチレングリコール、ブテンジオール、ヘキシジオール、ヒドロキノンおよびナフタレンジオールは、非自己重合性の架橋剤であり、より一般的に示せば、自身の中に相互に重合反応を生じ得るような官能基の組を有していないことが、非自己重合性の架橋剤の条件となる。逆に言えば、自己重合性の架

橋剤とは、自身の中に相互に重合反応を生じ得るような官能基の組を有しているもの（例えば、アルコキシド）が挙げられる。

【0096】

前記架橋塗布液における架橋剤の含有量としては、架橋剤の種類（自己重合性か非自己重合性かの別を含む）は勿論、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えない。特に、グリセリンやエチレングリコールなどは、それ自身粘度があまり高くなく、溶剤の特性を兼ねさせることが可能であるため、過剰に添加することも可能である。

【0097】

（官能基2）

また、カーボンナノチューブ構造体の架橋部位を、複数のカーボンナノチューブが、少なくともその一端がそれぞれ異なるカーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成して、相互に架橋した網目構造とする第2の方法の場合、カーボンナノチューブに結合させる官能基としては、カーボンナノチューブに化学的に付加させることができ、かつ、何らかの添加剤により官能基同士を反応させるものであれば、特に制限されず、如何なる官能基であっても選択することができる。具体的な官能基としては、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{MgX}$ 、 $-\text{X}$ （以上、 X はハロゲン）、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{CHO}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}'_3$ （以上、 R 、 R^1 、 R^2 および R' は、それぞれ独立に、置換または未置換の炭化水素基）等の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0098】

このうち、縮合反応では $-\text{COOR}$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COX}$ （ X はハロゲン原子）、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{NH}_2$ から選ばれる少なくとも一つ、置換反応では $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{X}$ （ X はハロゲン原子）、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ および $-\text{OSO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$ から選ばれる少なくとも一つ、付加反応では $-\text{OH}$ 、および $-\text{NCO}$ から選ばれる少なくとも一つ、酸化反応では $-\text{SH}$ が好ましい。

【0099】

また、これらの官能基を一部に含む分子をカーボンナノチューブに結合させ、先に列挙した好ましい官能基部分で化学結合させることも可能である。この場合においても、カーボンナノチューブに結合させる分子量の大きい官能基は意図したように結合されているので、架橋部位の長さは制御可能となる。

【0100】

（添加剤）

前記架橋塗布液において添加される添加剤はカーボンナノチューブの有する前記官能基同士を反応させるものであればいずれも用いることができる。換言すれば、前記官能基の種類および反応の種類によって、選択し得る添加剤の種類は、ある程度限定されてくる。また、これらの組み合わせにより、その反応による硬化条件（加熱、紫外線照射、可視光照射、自然硬化等）も、自ずと定まってくる。

【0101】

（縮合剤）

具体的に好ましい前記添加剤としては、縮合剤としては酸触媒、脱水縮合剤、たとえば硫酸、 N -エチル- N' -(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミドを挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの縮合剤を選択することが好ましく、その場合、前記官能基として、選択された縮合剤により官能基同士が反応を起こし得るものを選択する。

【0102】

（塩基）

前記架橋塗布液において置換反応に必須成分である塩基はヒドロキシル基の酸性度に応じて任意の塩基を選択すればよい。

【0103】

具体的に好ましい前記塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジン、ナトリウムエトキシド等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの塩基を選択することが好ましくその場合、前記官能基として、選択された塩基により官能基同士が置換反応を起こし得るものを選択する。

【0104】

特に、既述の好ましい前記官能基として例示された群より、それぞれ少なくとも2つの官能基が相互に反応を起こし得る組み合わせとなるように選択することが好ましい。下記表2に、カーボンナノチューブの有する官能基と、それに対応した反応名を列挙する。付加反応については、必ずしも添加剤は必要としない。酸化反応についても、必ずしも添加剤は必要ないが、酸化反応促進剤を添加する方が好ましい。具体的には、ヨウ素を挙げることができる。

【0105】

【表2】

結合部位	カーボンナノチューブ が有する官能基 (A)	カーボンナノチューブが有す る官能基 (B)	反応
-COOCO-	-COOH	-	脱水縮合
-S-S-	-SH	-	酸化反応
-O-	-OH	-	脱水縮合
-NH-CO-	-COOH	-NH ₂	脱水縮合
-COO-	-COOH	-OH	脱水縮合
-COO-	-COOR	-OH	脱水縮合
-COO-	-COX	-OH	脱水縮合
-CH=N-	-CHO	-NH ₂	脱水縮合
-NH-	-NH ₂	-X	置換反応
-S-	-SH	-X	置換反応
-O-	-OH	-X	置換反応
-O-	-OH	-OSO ₂ CH ₃	置換反応
-O-	-OH	-OSO ₂ (C ₆ H ₄)CH ₃	置換反応
-NH-COO-	-OH	-N=C=O	付加反応

※ R は置換または未置換の炭化水素基

※ X はハロゲン

【0106】

(その他の添加剤)

前記架橋塗布液においては、溶剤、粘度調整剤、分散剤、架橋促進剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。溶剤は、前記架橋剤や官能基結合用の添加剤のみでは塗布適性が十分で無い場合に添加する。使用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる架橋剤や官能基結合用の添加剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエー

テル、テトラヒドロフラン（THF）等の有機溶剤や水、酸水溶液、アルカリ水溶液等が挙げられる。かかる溶剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

【0107】

粘度調整剤も、前記架橋剤や官能基結合用の添加剤のみでは塗布適性が十分で無い場合に添加する。使用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる架橋剤や官能基結合用の添加剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、THF等が挙げられる。

【0108】

これら粘度調整剤の中には、その添加量によっては溶剤としての機能を有するものがあるが、両者を明確に区別することに意義は無い。かかる粘度調整剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

【0109】

分散剤は、塗料液中でのカーボンナノチューブないし架橋剤や官能基結合用の添加剤の分散安定性を保持するために添加するものであり、従来公知の各種界面活性剤、水溶性有機溶剤、水、酸水溶液やアルカリ水溶液等が使用できる。ただし、本発明の塗料の成分は、それ自体分散安定性が高いため、分散剤は必ずしも必要ではない。また、形成後の塗布膜の用途によっては、塗布膜に分散剤等の不純物が含まれないことが望まれる場合もあり、その場合には勿論、分散剤は、添加しないか、極力少ない量のみしか添加しない。

【0110】

（架橋塗布液の調製方法）

次に、架橋塗布液の調製方法について説明する。前記架橋塗布液は、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤、あるいは、官能基同士を化学結合させる添加剤を必要に応じて混合することで調製される（混合工程）。当該混合工程に先立ち、カーボンナノチューブに官能基を導入する付加工程を含んでもよい。

【0111】

官能基を有するカーボンナノチューブを出発原料とすれば、混合工程の操作のみを行えばよいし、通常のカーボンナノチューブそのものを出発原料とすれば、付加工程から操作を行えばよい。前記付加工程は、カーボンナノチューブに所望の官能基を導入する工程である。官能基の種類によって導入方法が異なり、一概には言えない。直接的に所望の官能基を付加させてもよいが、一旦、付加が容易な官能基を導入した上で、その官能基ないしその一部を置換したり、その官能基に他の官能基を付加させたり等の操作を行い、目的の官能基としても構わない。また、カーボンナノチューブにメカノケミカルな力を与えて、カーボンナノチューブ表面のグラフェンシートをごく一部破壊ないし変性させて、そこに各種官能基を導入する方法もある。

【0112】

また、製造時点から表面に欠陥を多く有する、カップスタック型のカーボンナノチューブや気相成長法により生成されるカーボンナノチューブを用いると、官能基を比較的容易に導入できる。しかし、グラフェンシート構造が完全である方が、カーボンナノチューブの特性を有効に得られるとともに、特性もコントロールしやすいため、マルチウォールカーボンナノチューブを用いて、最外層に電気抵抗体として適度な欠陥を形成して官能基を結合し架橋させる一方で、構造欠陥の少ない内層をカーボンナノチューブの特性を発揮させる層として利用することが特に好ましい。

【0113】

付加工程の操作としては、特に制限は無く、公知のあらゆる方法を用いて構わない。その他、特許文献1に各種方法が記載されており、目的に応じて、本発明においても利用することができる。前記官能基の中でも、特に好適な-COOR（Rは、置換または未置換の炭化水素基）を導入する方法について説明する。カーボンナノチューブに-COOR

(Rは、置換または未置換の炭化水素基)を導入するには、一旦、カーボンナノチューブにカルボキシル基を付加し(1)、さらにこれをエステル化(2)すればよい。

【0114】

(1) カルボキシル基の付加

カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入するには、酸化作用を有する酸とともに還流すればよい。この操作は比較的容易であり、しかも反応性に富むカルボキシル基を付加することができるため、好ましい。当該操作について、簡単に説明する。

【0115】

酸化作用を有する酸としては、濃硝酸、過酸化水素水、硫酸と硝酸の混合液、王水等が挙げられる。特に濃硝酸を用いる場合には、その濃度としては、5質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。

【0116】

還流は、常法にて行えばよいが、その温度としては、使用する酸の沸点付近が好ましい。例えば、濃硝酸では120～130℃の範囲が好ましい。また、還流の時間としては、30分～20時間の範囲が好ましく、1時間～8時間の範囲がより好ましい。

【0117】

還流の後の反応液には、カルボキシル基が付加したカーボンナノチューブ(カーボンナノチューブカルボン酸)が生成しており、室温まで冷却し、必要に応じて分離操作ないし洗浄を行うことで、目的のカーボンナノチューブカルボン酸(官能基として-COOHを有するカーボンナノチューブ)が得られる。

【0118】

(2) エステル化

得られたカーボンナノチューブカルボン酸に、アルコールを添加し脱水してエステル化することで、目的の官能基-COOR(Rは、置換または未置換の炭化水素基)を導入することができる。

【0119】

前記エステル化に用いるアルコールは、上記官能基の式中におけるRに応じて決まる。すなわち、Rが CH_3 であればメタノールであるし、Rが C_2H_5 であればエタノールである。一般にエステル化には触媒が用いられるが、本発明においても従来公知の触媒、例えば、硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸等を用いることができる。本発明では、副反応を起こさないという観点から触媒として硫酸を用いることが好ましい。

【0120】

前記エステル化は、カーボンナノチューブカルボン酸に、アルコールと触媒とを添加し、適当な温度で適当な時間還流すればよい。このときの温度条件および時間条件は、触媒の種類、アルコールの種類等により異なり一概には言えないが、還流温度としては、使用するアルコールの沸点付近が好ましい。例えば、メタノールでは60～70℃の範囲が好ましい。また、還流の時間としては、1～20時間の範囲が好ましく、4～6時間の範囲がより好ましい。

【0121】

エステル化の後の反応液から反応物を分離し、必要に応じて洗浄することで、官能基-COOR(Rは、置換または未置換の炭化水素基)が付加したカーボンナノチューブを得ることができる。

【0122】

前記混合工程は、官能基(-COOH、および-COOR)を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤あるいは官能基結合用の添加剤を必要に応じて混合し、架橋塗布液を調製する工程である。混合工程においては、官能基を有するカーボンナノチューブおよび架橋剤のほか、既述の[抵抗素子]の項で説明したその他の成分も混合する。そして、好ましくは、塗布適性を考慮して溶剤や粘度調整剤の添加量を調整することで、塗布直前の架橋塗布液を調製する。

【0123】

混合に際しては、単にスパチュラで攪拌したり、攪拌羽式の攪拌機、マグネチックスターラーあるいは攪拌ポンプで攪拌するのみでも構わないが、より均一にカーボンナノチューブを分散させて、保存安定性を高めたり、カーボンナノチューブの架橋による網目構造を全体にくまなく張り巡らせるには、超音波分散機やホモジナイザーなどで強力に分散させても構わない。ただし、ホモジナイザーなどのように、攪拌のせん断力の強い攪拌装置を用いる場合、含まれるカーボンナノチューブを切断してしまったり、傷付けてしまったりする虞があるので、極短い時間行えばよい。

【0124】

以上説明した架橋塗布液を、前記基体の表面に対して塗布し、硬化することにより、カーボンナノチューブ構造体層が形成される。塗布方法や硬化方法は、後述の「抵抗素子の製造方法」の項で詳述する。

【0125】

本発明におけるカーボンナノチューブ構造体層は、カーボンナノチューブがネットワーク化された状態となっている。詳しくは、該カーボンナノチューブ構造体層は、マトリックス状に硬化したものとなり、カーボンナノチューブ同士が架橋部分を介して接続しており、電気的な結合を確実に形成することができる。

【0126】

カーボンナノチューブ構造体層の厚みとしては、用途に応じて、極薄いものから厚めのものまで、幅広く選択することができる。使用する前記架橋塗布液中のカーボンナノチューブの含有量を下げ（単純には、薄めることにより粘度を下げ）、これを薄膜状に塗布すれば極薄い塗布膜となり、同様にカーボンナノチューブの含有量を上げれば厚めの塗布膜となる。さらに、塗布を繰返せば、より一層厚膜の塗布膜を得ることもできる。極薄い塗布膜としては、10 nm程度の厚みから十分に可能であり、重ね塗りにより上限無く厚い塗布膜を形成することが可能である。一回の塗布で可能な厚膜としては、2 μ m程度である。また、含有量などを調整した架橋塗布液を型に注入し、結合させることで所望の形状にすることも可能である。

【0127】

前記カーボンナノチューブ構造体において、第1の方法である架橋剤を用いる場合には、前記カーボンナノチューブ同士が架橋する部位、すなわち、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤との架橋反応による架橋部位は、前記官能基の架橋反応後に残存する残基同士を、前記架橋剤の架橋反応後に残存する残基である連結基で連結した架橋構造となっている。

【0128】

既述の如く、前記架橋塗布液においては、その構成要素である架橋剤が非自己重合性であることが好ましい。前記架橋剤が非自己重合性であれば、最終的に形成されるカーボンナノチューブ構造体層における前記連結基については、前記架橋剤1つのみの残基により構成されることになり、架橋されるカーボンナノチューブ相互の間隔を、使用した架橋剤の残基のサイズに制御することができるため、所望のカーボンナノチューブのネットワーク構造を高い再現性で得られるようになる。また、カーボンナノチューブ間に架橋剤が多重に介在しないので、カーボンナノチューブ構造体中のカーボンナノチューブの実質的な密度を高めることができる。さらに架橋剤の残基のサイズを小さくすれば、電気的にも物理的にも極めて近接した状態（カーボンナノチューブ相互が、実質的に直接接触した状態）に、カーボンナノチューブ相互の間隔を構成することができる。

【0129】

なお、カーボンナノチューブにおける官能基に単一のものを、架橋剤に単一の非自己重合性のものを、それぞれ選択した架橋塗布液により、カーボンナノチューブ構造体層を形成した場合、当該層における前記架橋部位は、同一の架橋構造となる（例示1）。また、カーボンナノチューブにおける官能基に複数種のものを、および／または、架橋剤に複数種の非自己重合性の架橋剤を、それぞれ選択した架橋塗布液により、カーボンナノチューブ構造体層を形成した場合であっても、当該層における前記架橋部位は、主として用いた

前記官能基および非自己重合性の架橋剤の組み合わせによる架橋構造が、主体的となる（例示 2）。

【0130】

これに対して、カーボンナノチューブにおける官能基や架橋剤が単一であるか複数種あるかを問わず、架橋剤に自己重合性のものを選択した架橋塗布液により、カーボンナノチューブ構造体層を形成した場合、当該層におけるカーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位は、架橋剤同士の連結（重合）個数が異なる数多くの連結基が混在した状態となり、特定の架橋構造が主体的とはなり得ない。

【0131】

つまり、前記架橋剤として非自己重合性のものを選択すれば、カーボンナノチューブ構造体層におけるカーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、架橋剤 1 つのみの残基で官能基と結合するため、主として同一の架橋構造となる。なお、ここで言う「主として同一」とは、上記（例示 1）の如く、架橋部位の全てが同一の架橋構造となる場合は勿論のこと、上記（例示 2）の如く、架橋部位全体に対して、主として用いた前記官能基および非自己重合性の架橋剤の組み合わせによる架橋構造が、主体的となる場合も含む概念とする。

【0132】

「主として同一」と言った場合に、全架橋部位における「同一である架橋部位の割合」としては、例えば架橋部位において、カーボンナノチューブのネットワーク形成とは目的を異にする機能性の官能基や架橋構造を付与する場合も想定されることから、一律に下限値を規定し得るわけではない。ただし、強固なネットワークでカーボンナノチューブ特有の高い電気的ないし物理的特性を実現するためには、全架橋部位における「同一である架橋部位の割合」としては、個数基準で 50% 以上であることが好ましく、70% 以上であることがより好ましく、90% 以上であることがさらに好ましく、全て同一であることが最も好ましい。これらの個数割合は、赤外線スペクトルで架橋構造に対応した吸収スペクトルの強度比を計測する方法等により求めることができる。

【0133】

このように、カーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、主として同一の架橋構造のカーボンナノチューブ構造体層であれば、カーボンナノチューブの均一なネットワークを所望の状態に形成することができ、電気的ないし物理的特性を、均質で良好、さらには期待した特性もしくは高い再現性をもって構成することができる。

【0134】

また、前記連結基としては、炭化水素を骨格とするものが好ましい。ここで言う「炭化水素を骨格」とは、架橋されるカーボンナノチューブの官能基の架橋反応後に残存する残基同士を連結するのに資する、連結基の主鎖の部分が、炭化水素からなるものであることを言い、この部分の水素が他の置換基に置換された場合の側鎖の部分は考慮されない。勿論、連結基全体が炭化水素からなることが、より好ましい。

【0135】

前記炭化水素の炭素数としては 2～10 個とすることが好ましく、2～5 個とすることがより好ましく、2～3 個とすることがさらに好ましい。なお、前記連結基としては、2 価以上であれば特に制限は無い。

【0136】

カーボンナノチューブの有する官能基と架橋剤との好ましい組み合わせとして既に例示した、前記官能基—COOR（R は、置換または未置換の炭化水素基）とエチレングリコールとの架橋反応では、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が—COO(CH₂)₂OCO—となる。

【0137】

また、前記官能基—COOR（R は、置換または未置換の炭化水素基）とグリセリンとの架橋反応では、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が、OH 基 2 つが架橋に寄与すれば—COOCH₂CHOHCH₂OCO—あるいは—COOCH₂C

H (OCO-) CH₂OHとなり、OH基3つが架橋に寄与すれば-COOCH₂CH (OCO-) CH₂OCO-となる。

【0138】

また、架橋部位を少なくともその一端がそれぞれ異なるカーボンナノチューブに結合された複数の官能基同士の化学結合により形成する第2の方法においても、該カーボンナノチューブ構造体は、マトリックス状にカーボンナノチューブ同士が架橋部分を介して接続しており、安定な結合を形成できる。すなわち、当該カーボンナノチューブ構造体は、カーボンナノチューブ相互が緊密に接続しており、しかも他の結着剤等を含まないことから、実質的にカーボンナノチューブのみから構成されており、化学的な安定性も高い。

【0139】

また官能基同士を反応させて架橋部位を形成しているため、カーボンナノチューブ構造体中のカーボンナノチューブの実質的な密度を高めることができ、さらに官能基のサイズを小さくすれば、電気的にも物理的にも極めて近接した状態に、カーボンナノチューブ相互の間隔を構成することができ、電気抵抗体を微小サイズにしたとしても所定の電気抵抗特性を得ることができる。

【0140】

また、架橋部位が官能基同士の化学結合であるため、構造体が主として同一の架橋構造となるので、カーボンナノチューブの均一なネットワークを所望の状態に形成することができ、電気的ないし物理的特性を、均質で良好、さらには期待した特性もしくは高い再現性をもって構成することができる。

【0141】

以上説明したように、本発明の抵抗素子は、カーボンナノチューブ構造体層が、複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して網目構造の状態となった状態で形成されているので、単なるカーボンナノチューブの分散膜のように、カーボンナノチューブ同士の接触状態並びに配置状態が不安定になることがなく、設計値通りの抵抗率を実現できる。さらに、カーボンナノチューブ構造体層のパターンの自由度も高いので、電気抵抗体として多様な形状とすることができ、所定の抵抗値を実現できる。

【0142】

また、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層の上層として、保護層やその他の各種機能層を設けることもできる。前記カーボンナノチューブ構造体層の上層として、保護層を設けることにより、架橋したカーボンナノチューブのネットワークであるカーボンナノチューブ構造体層をより強固に基体表面に保持し、外力から保護することができる。この保護層には、[抵抗素子の製造方法]の項にて説明するレジスト層を、そのまま除去せずに残して、利用することもできる。勿論、前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域も含めて全面をカバーする保護層を新たに設けることも有効である。かかる保護層を構成する材料としては、従来公知の各種樹脂材料や無機材料を問題なく、目的に応じて用いることができる。

【0143】

さらに、前記カーボンナノチューブ構造体層を、何らかの機能層を介して積層することもできる。前記機能層として絶縁層を形成し、各カーボンナノチューブ構造体層のパターンを適切なものとし、それらカーボンナノチューブ構造体層を層間で適直接続することにより、高集積されたデバイスを作製することも可能である。この際の層間の接続には、別途カーボンナノチューブ構造体層を設けても、他のカーボンナノチューブを用いてそれ自体を配線としても、金属膜を用いる等全く他の方法による配線としても構わない。

【0144】

また、既述の通り、前記基体を可撓性ないし柔軟性を有する基板とすることもできる。前記基体を可撓性ないし柔軟性を有する基板とすることで、電気抵抗体全体としてのフレキシビリティが向上し、設置場所等の使用環境の自由度が格段に広がる。

【0145】

また、このような可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いた抵抗素子を用いて装置を構

成する場合には、装置における多様な配置や形状に適應するので高い実装性を持った抵抗素子の電気抵抗体として使用することが可能となる。

【0146】

以上説明した本発明の抵抗素子の具体的な形状等は、次の「抵抗素子の製造方法」の項や実施例の項で明らかにする。勿論、後述する構成はあくまでも例示であり、本発明の抵抗素子の具体的な態様は、これらに限定されるものではない。

【0147】

「抵抗素子の製造方法」

本発明の抵抗素子の製造方法は、上記本発明の抵抗素子を製造するのに適した方法である。具体的には、(A) 基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ含む溶液（架橋塗布液）を供給する供給工程と、(B) 電気抵抗体として用いられ、前記複数前記官能基間を化学結合させて前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程とを含む。

さらに、(C) 前記カーボンナノチューブ構造体層を電気抵抗体に応じたパターンにパターンニングするパターンニング工程等、他の工程を含めてもよい。

【0148】

(A) 供給工程

本発明において、「供給工程」とは、前記基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブと前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤もしくは官能基同士を化学結合させるための添加剤を必要に応じて含む溶液（架橋塗布液）を供給する工程である。好ましくは溶液を塗布する。なお、供給工程で前記架橋塗布液を供給すべき領域は、前記所望の領域を全て含んでさえいればよく、前記基体の表面の全面に供給しなければならないわけではない。

【0149】

当該供給方法に制限はなく、単に液滴を垂らしたり、それをスキージで塗り広げたりする方法から、一般的な塗布方法まで、幅広くいずれの方法も採用することができる。一般的な塗布方法としては、スピコート法、ワイヤーバーコート法、キャストコート法、ロールコート法、刷毛塗り法、浸漬塗布法、スプレー塗布法、カーテンコート法等が挙げられる。なお、基体、官能基を有するカーボンナノチューブ、架橋剤並びに架橋塗布液の内容については、「抵抗素子」の項で説明した通りである。

【0150】

(B) 架橋工程

本発明において、「架橋工程」とは、塗布後の前記架橋塗布液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する工程である。なお、架橋工程で前記架橋塗布液を硬化して、カーボンナノチューブ構造体層を形成すべき領域は、前記所望の領域を全て含んでさえいればよく、前記基体の表面に塗布された前記架橋塗布液を全て硬化しなければならないわけではない。

【0151】

架橋工程における操作は、前記官能基と前記架橋剤もしくは官能基同士を化学結合させるための添加剤との組み合わせに応じて、自ずと決まってくる。例えば、前掲の表1に示す通りである。熱硬化性の組み合わせであれば、各種ヒータ等により加熱すればよいし、紫外線硬化性の組み合わせであれば、紫外線ランプで照射したり、日光下に放置しておけばよい。勿論、自然硬化性の組み合わせであれば、そのまま放置しておけば十分であり、この「放置」も本発明における架橋工程で行われ得るひとつの操作と解される。

【0152】

官能基-COOR（Rは、置換または未置換の炭化水素基）が付加したカーボンナノチューブと、ポリオール（中でもグリセリンおよび／またはエチレングリコール）との組み合わせの場合には、加熱による硬化（エステル交換反応によるポリエステル化）が行われる。加熱により、エステル化したカーボンナノチューブカルボン酸の-COORと、ポリオールのR'-OH（R'は、置換または未置換の炭化水素基）とがエステル交換反応する

。そして、かかる反応が複数多元的に進行し、カーボンナノチューブが架橋していき、最終的にカーボンナノチューブが相互に接続してネットワーク状となったカーボンナノチューブ構造体層が形成される。

【0153】

上記の組み合わせの場合に好ましい条件について例示すると、加熱温度としては、具体的には50～500℃の範囲が好ましく、150～200℃の範囲がより好ましい。また、この組み合わせにおける加熱時間としては、具体的には1分～10時間の範囲が好ましく、1～2時間の範囲がより好ましい。

【0154】

(C) パターニング工程

本発明において、「パターニング工程」とは、前記カーボンナノチューブ構造体層を電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする工程である。図2(e)に、当該(C)パターニング工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。パターニング工程の操作に特に制限はないが、好適なものとして、以下(C-A)および(C-B)の2つの態様を挙げることができる。

【0155】

(C-A)

前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする工程である態様。

【0156】

ドライエッチングを行うことで、前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングするということは、結局は、前記基体表面における前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層に、ラジカル等を照射することを意味する。そして、その手法としては、直接前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層にラジカル等を照射する方式(C-A-1)と、前記パターン以外の領域をレジスト層で被覆した上で、前記基体表面(勿論、前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が形成された側)の全面にラジカル等を照射する方式(C-A-2)が挙げられる。

【0157】

(C-A-1)

直接前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層にラジカル等を照射する方式とは、詳しくは、本パターニング工程が、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする態様である。

【0158】

イオンビームによれば、数nmオーダー程度の緻密さで、選択的にガス分子のイオンを照射することができ、電気抵抗体に応じたパターンのパターニングが一度の操作で容易にできる点で好ましい。

【0159】

選択可能なガス種としては、酸素、アルゴン、窒素、二酸化炭素、六フッ化硫黄等が挙げられるが、本発明においては特に酸素が好ましい。イオンビームとは、真空中ガス分子に電圧をかけることで加速させイオン化し、ビームとして照射する方式であり、エッチングの対象とする物質および照射精度は、使用するガスの種類により変更することができる。

【0160】

(C-A-2)

前記パターン以外の領域をレジスト層で被覆した上で、前記基体表面の全面にラジカル



等を照射する方式とは、詳しくは、本パターンニング工程が、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程（C-A-2-1）と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程（C-A-2-2）と、を含む態様であり、除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程（C-A-2-3）を含む場合もある。

【0161】

（C-A-2-1）レジスト層形成工程

レジスト層形成工程では、前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設ける。当該工程は、一般にフォトリソグラフィプロセスと称されるプロセスに従って為されるものであり、前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に直接レジスト層を設けるのではなく、図2（b）に示されるように一旦基体12のカーボンナノチューブ構造体層14が形成された表面全面にレジスト層16を形成し、前記電気抵抗体に応じたパターンの領域を露光して、その後、現像することで露光部以外の部位が除去され、最終的に前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上にレジスト層が設けられた状態となる。

【0162】

図2（c）に、当該（C-A-2-1）レジスト層形成工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。なお、レジストの種類によっては、露光部以外が現像により除去され、非露光部が残存する構成の場合もある。レジスト層の形成方法は、従来公知の方法で行えばよい。具体的には、レジスト剤を基板上にスピコート等を使用して塗布し、加熱することでレジスト層を形成させる。

【0163】

レジスト層16の形成に用いる材料（レジスト剤）としては、特に制限されず、従来よりレジストの材料として用いられている各種材料をそのまま用いることができる。中でも樹脂により形成する（樹脂層とする）ことが好ましい。カーボンナノチューブ構造体層14は、網目状にネットワークが形成されており、多孔性の構造体であるため、例えば金属蒸着膜の様にごく表面にのみ膜が形成され孔内部まで十分に浸透しない材料によりレジスト層16を形成すると、プラズマ等を照射した際にカーボンナノチューブが十分に封止された状態（プラズマ等に晒されない状態）にできない。そのため、プラズマ等が孔部を通過してレジスト層16の下層のカーボンナノチューブ構造体層14まで侵食し、プラズマ等の回り込みにより残留するカーボンナノチューブ構造体層14の外形が小さくなってしまふ場合がある。この小形化を加味して、レジスト層16の外形（面積）を、前記電気抵抗体に応じたパターンに比して十分に大きくする手法も考えられるが、この場合はパターン同士の間隔を広くとらざるをえず、密にパターンを形成できなくなる。

【0164】

これに対して、レジスト層16の材料として樹脂を用いることで、当該樹脂を孔内部まで浸透させることができ、プラズマ等に晒されるカーボンナノチューブを減少させることができ、結果としてカーボンナノチューブ構造体層14の高密度なパターンニングが可能となる。

【0165】

当該樹脂層を主として構成する樹脂材料としては、ノボラック樹脂、ポリメチルメタクリレート、およびこれらの樹脂の混合物等を挙げることができるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0166】

レジスト層を形成するためのレジスト材料は、上記樹脂材料あるいはその前駆体と感光材料等の混合物であり、本発明では従来公知のあらゆるレジスト材料を使用しても差し支

えない。例えば、東京応化工業製 OFPR800、長瀬産業製 NPR9710 等を例示することができる。

【0167】

レジスト層 16 への露光（レジスト材料が熱硬化性の場合には加熱。その他レジスト材料の種類により適宜選択。）および現像の操作ないし条件（例えば、光源波長、露光強度、露光時間、露光量、露光時の環境条件、現像方法、現像液の種類・濃度、現像時間、現像温度、前処理や後処理の内容等）は、使用するレジスト材料に応じて、適宜選択する。市販されているレジスト材料を用いたのであれば、当該レジスト材料の取扱説明書の方法に従えばよい。一般的には、取り扱いの便宜から、紫外光を用いて前記電気抵抗体に応じたパターン様に露光し、アルカリ現像液により現像する。そして水洗で現像液を洗い流し、乾燥してフォトリソグラフィプロセスが完了する。

【0168】

（C-A-2-2）除去工程

除去工程では、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出している（図 2（c）を参照。カーボンナノチューブ構造体層 14 は、レジスト層 16 が除去された部分から表出している。）カーボンナノチューブ構造体層を除去する。図 2（d）に、当該（C-A-2-2）除去工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

【0169】

除去工程の操作は、一般にドライエッチングと称される方法全般を含み、方式としては、リアクティブイオン方式などがある。既述の（C-A-1）のイオンビームを用いる方式もドライエッチングに含まれる。選択可能なガス種やその他装置および操作環境等は（C-A-1）の項で述べた通りである。

【0170】

ドライエッチングで一般的に選択可能なガス種としては、酸素、アルゴン、フッ素系ガス（フロン、 SF_6 、 CF_4 等）等が挙げられるが、本発明においては特に酸素が好ましい。酸素ラジカルを用いると、除去するカーボンナノチューブ構造体層 14 のカーボンナノチューブを酸化させ（燃焼させ）、二酸化炭素化することができ、残存物の発生による影響がなく、また正確なパターニングをすることが可能となる。

【0171】

ガス種として酸素を選択する場合には、酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを利用することができる。この方式で酸素ラジカルを生ずる装置が、UV アッシャーとの商品名で市販されており、容易に入手することができる。

【0172】

（C-A-2-3）

レジスト層剥離工程 本発明の抵抗素子の製造方法は、以上の（C-A-2-2）除去工程までの操作が完了した段階で終了とすることもでき、それでも本発明の抵抗素子の一態様（図 2（d）に示される態様）のものを得ることができる。しかし、レジスト層 16 を除去したい場合には、上記除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられたレジスト層 16 を剥離するレジスト層剥離工程の操作を施すことが必要となる。図 2（e）に、当該（C-A-2-3）レジスト層剥離工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

【0173】

レジスト層剥離工程の操作は、レジスト層 16 の形成に用いた材料に応じて選択すればよい。市販されているレジスト材料を用いたのであれば、当該レジスト材料の取扱説明書の方法に従えばよい。レジスト層 16 が樹脂層である場合には、一般的には、当該樹脂層を溶解し得る有機溶剤に接液することにより除去する。

【0174】

（C-B）

前記基体表面における前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ

構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含む工程である態様。この態様は、一般的にウェットエッチング（薬液＝エッチング液を使用して任意の部分を取り除く方法）と称される方法である。

【0175】

レジスト層形成工程の詳細については、エッチング液に耐性を有するレジスト材料を用いることが望まれること以外は、既述の（C-A-2-1）レジスト層形成工程と同様である。除去工程に引き続いてレジスト層剥離工程の操作を施しても構わないこと、およびその詳細については、（C-A-2-3）レジスト層剥離工程に記載された内容と同様である。そのため、これらについては、その詳細な説明は割愛する。

【0176】

図2（c）を参照して説明すれば、除去工程においては、基体12のカーボンナノチューブ構造体層14およびレジスト層16が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層14を除去する。ここで、本発明において「接液」とは、対象物を液体に接触させる行為全てを含む概念であり、浸漬、スプレー、流し掛け等、いずれの方法で液体に対象物を接触させても構わない。

【0177】

エッチング液は、一般に酸あるいはアルカリであり、どのような種類のエッチング液を選択すればよいかは、レジスト層16を構成するレジスト材料やカーボンナノチューブ構造体層14におけるカーボンナノチューブ相互間の架橋構造等により決まってくる。できる限りレジスト層16を侵しにくく、カーボンナノチューブ構造体層14を除去しやすい材料を選択することが望ましい。

【0178】

ただし、エッチング液の温度や濃度、および接液時間を適切に制御することで、レジスト層16が完全に消滅してしまう前に、元々表出しているカーボンナノチューブ構造体層14を除去することが可能であれば、レジスト層16を侵してしまうような種類のエッチング液を選択しても構わない。

【0179】

（D）その他の工程

以上の各工程を経ることで、本発明の抵抗素子を製造することができるが、本発明の抵抗素子の製造方法においては、その他の工程を含めることもできる。

【0180】

例えば、前記塗布工程に先立ち、前記基体の表面を予め処理する表面処理工程を設けるのも好適である。表面処理工程は、例えば、塗布される架橋塗布液の吸着性を高めるため、上層として形成されるカーボンナノチューブ構造体層と基体表面との接着性を高めるため、基体表面を清浄化するため、基体表面の電気伝導度を調整するため、等の目的で行われる。

【0181】

架橋塗布液の吸着性を高める目的で行われる表面処理工程としては、例えば、シランカップリング剤（例えば、アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン等）による処理が挙げられる。中でもアミノプロピルトリエトキシシランによる表面処理は、広く行われており、本発明における表面処理工程でも好適である。アミノプロピルトリエトキシシランによる表面処理は、例えば、Y. L. Lyubchenko et al., Nucleic Acids Research, 1993, vol. 21, p. 1117-1123等の文献に見られるように、従来よりDNAのAFM観察において基板に使うマイカの表面処理に用いられている。

【0182】

カーボンナノチューブ構造体層自体を2層以上積層する場合には、上記本発明の抵抗素

子の製造方法による操作を、2回以上繰り返せばよい。カーボンナノチューブ構造体層の層間に誘電体層や絶縁層等の中間層を設ける場合には、これらの層を形成するための工程を挟んで、上記本発明の抵抗素子の製造方法による操作を繰り返せばよい。

【0183】

また、保護層や電極層等その他の層を別途積層する場合には、これらの層を形成するための工程が必要となる。これら各層は、その目的に応じた材料・方法を従来公知の方法から選択して、あるいは、本発明のために新たに開発した物ないし方法により、適宜形成すればよい。

【0184】

<本発明の抵抗素子の製造方法の応用例>

本発明の抵抗素子の製造方法の有用な応用例として、仮基板の表面に一旦カーボンナノチューブ構造体層をパターンニングした後、所望とする基体に転写する方法がある。また、転写工程において、当該仮基板から中間転写体表面にパターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層を一旦転写し、さらに所望とする基体（第2の基体）に転写する構成としても構わない。

【0185】

当該応用例において使用可能な仮基板としては、[抵抗素子]の項で説明した基体と同様の材質のものが使用可能であり、好ましいものである。ただし、転写工程における転写適性を考慮すると、少なくとも1つの平面を有することが望まれ、平板状であることがより好ましい。

【0186】

当該応用例において使用可能な基体あるいは中間転写体としては、粘着剤を保持した粘着面、あるいは保持し得る面を有することが必要であり、セロファンテープ、紙テープ、布テープ、イミドテープのような一般的なテープは勿論使用可能である。また、これらテープのような可撓性ないし柔軟性を有する材料以外の硬質の材料からなるものであっても構わない。粘着剤を保持していない材料の場合には、保持し得る面に粘着剤を塗りつけた上で、これを粘着面として、通常のテープと同様に使用することができる。

【0187】

当該応用例によれば、本発明の抵抗素子を容易に製造することができる。

【0188】

なお、基体の表面にカーボンナノチューブ構造体層が担持された状態のものを用意し、デバイスを構成する所望の第2の基体（例えば筐体）の表面に基体ごと貼付けて、抵抗素子を製造することもできる。

【0189】

あるいは、仮基板（もしくは中間転写体）の表面にカーボンナノチューブ構造体層が担持されたカーボンナノチューブ転写体を用いて、抵抗素子を構成する基体の表面に前記カーボンナノチューブ構造体層だけを転写し、仮基板（もしくは中間転写体）を除去するようにすれば、利用者は架橋工程を省略しても、抵抗素子の電気抵抗体を作製できるようになる。なお、ここではプロセス上中間転写体がカーボンナノチューブ転写体の仮基板となる場合があるが、カーボンナノチューブ転写体自体としては区別する必要はないので、この場合も含むものとする。

【0190】

カーボンナノチューブ転写体を用いると、仮基板の表面に架橋された状態でカーボンナノチューブ構造体層が担持されているため、その後の取り扱いが極めて簡便になり、抵抗素子の製造は極めて容易に行うことができるようになる。仮基板の除去方法は、単純な剥離、化学的に分解、焼失、熔融、昇華、溶解させる等適宜選択できる。

【0191】

かかる応用例の抵抗素子の製造方法は、デバイスの基体として、そのまま本発明の抵抗素子の製造方法を適用し難い材質および／または形状のものの場合に、特に有効である。

【0192】

例えば、前記架橋工程で、塗布後の前記溶液を硬化するために加熱する温度が、抵抗素子の基体にしようとしている材料の融点ないしガラス転移点以上となってしまう場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき、前記加熱温度を前記仮基板の融点よりも低く設定することで、硬化のために必要な加熱温度を確保することができ、適切に本発明の抵抗素子を製造することができる。

【0193】

また、例えば、前記パターニング工程が、前記仮基板表面における前記電気抵抗体に応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記電気抵抗体に応じたパターンにパターニングする工程であるとき、抵抗素子の基体にしようとしている材料が、前記パターニング工程で行うドライエッチングに対して耐性を有しない場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき、前記仮基板にドライエッチングに対して耐性を有する材料を用いることで、前記仮基板にパターニングする工程の操作に対する耐性を確保することができ、適切に本発明の抵抗素子を製造することができる。

【0194】

具体的な耐性、材料等は、ドライエッチングのガス種、強度、時間、温度、圧力等の条件により異なるため一概には言えないが、樹脂材料は比較的耐性が低いため、これを前記基体とした場合に、本応用例を適用することで、耐性が低いことによる制約から解放される。したがって、樹脂材料を前記基体に適用することは、本応用例によるメリットを生かし得る点で好適である。一方、無機材料は比較的耐性が高いため、前記仮基板に適している。また、可撓性ないし柔軟性を有する材料は一般に当該耐性が低いため、これを前記基体に適用することは、本応用例によるメリットを生かし得る点で好適である。

【0195】

さらに、例えば、前記パターニング工程として、前記仮基板表面における前記電気抵抗体に応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含むとき、前記パターニング工程で用いるエッチング液に対して、前記基体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有する場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき当該抵抗素子の基体を本応用例における基体とし、前記仮基板に前記エッチング液に対して耐性を有する材料を用いることで、前記仮基板にパターニングする工程の操作に対する耐性を確保することができ、適切に本発明の抵抗素子を製造することができる。

【0196】

具体的な耐性、材料等は、用いるエッチング液の種類、濃度、温度、接液時間等の条件により異なるため一概には言えない。例えば、エッチング液が酸性であり、酸に弱いアルミニウム等の材料を抵抗素子の基体としたい場合に、これを前記基体にし、酸に耐性のあるシリコン等の材料を前記仮基板にして本応用例を適用することで、耐性が低いことによる制約から解放される。その他、エッチング液の液性により一概には言えないが、既述の通りエッチング液に対する耐性が低い材料を前記基体にするすることで、耐性が低いことによる制約から解放される。

【0197】

さらに別の態様として、カーボンナノチューブ構造体層24を担持する基体を、よりハンドリングしやすい抵抗素子とするために、第2の基体に貼り付けて、本発明の抵抗素子およびこれを用いた装置を構成しても良い。第2の基体としては、物性的に剛体であっても、可撓性ないし柔軟性であってもよいし、形状的にも球体、凹凸形状等多様な形状のものを選択することができる。

【0198】

上記抵抗素子と同様に、複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して相互に

架橋した網目構造を構成し、所定の電気抵抗率の温度依存性をもつカーボンナノチューブ構造体をサーミスタ素地として用いることで、サーミスタを構成することができる。このサーミスタの製造方法としては前述の抵抗素子の製造方法を用いることができる。

【0199】

以下、本発明を実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0200】

[グリセリンを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]
(付加工程)

ーカルボキシ基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成ー

多層カーボンナノチューブ粉末（純度90%、平均直径30nm、平均長さ3 μ m；サイエンスラボラトリー製）30mgを濃硝酸（60質量%水溶液、関東化学製）20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している（反応スキームに関する他の図に関しても同様）。

【0201】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作1回）。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0202】

(エステル化)

上記工程で調製されたカーボンナノチューブカルボン酸30mgを、メタノール（和光純薬製）25mlに加えた後、濃硫酸（98質量%、和光純薬製）5mlを加えて、65℃の条件で還流を4時間行い、メチルエステル化した。以上の反応スキームを図4に示す。

【0203】

溶液の温度を室温に戻したのち、ろ過して沈殿物を分離した。沈殿物は、水洗した後回収した。

【0204】

(混合工程)

上記工程で得られたメチルエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸10mgを、グリセリン（関東化学製）5mlに加え、超音波分散機を用いて混合した。さらに、これを粘度調整剤としてのメタノール10mlに加えた。

【0205】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パスツールピペットでSiO₂/Si基板上に0.1ml程度滴下して塗布した。

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を200℃で2時間加熱して、エステル交換反応による重合を行い、塗布膜を形成した。反応スキームを図5に示す。

【実施例2】

【0206】

[ヒドロキノンを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]
(付加工程)

ーカルボキシ基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成ー

多層カーボンナノチューブ粉末（純度90%、平均直径30nm、平均長さ3 μ m；サイエンスラボラトリー製）30mgを濃硝酸（60質量%水溶液、関東化学製）20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成

した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している（反応スキームに関する他の図に関しても同様）。

【0207】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作1回）。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0208】

上記工程で得られたカーボンナノチューブカルボン酸5mgと1,4-ヒドロキノン（和光純薬製）30mgを、ジメチルホルムアミド（和光純薬製）20mlに加えた後、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド（塩酸塩、ALDRICH製）30mgを、超音波分散機を用いて混合した。

【0209】

（塗布工程）

以上のようにして得られた塗料を、パスツールピペットでSiO₂/Si基板上に0.1ml程度滴下して塗布した。

【0210】

（硬化工程）

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を200℃で10分間加熱して、脱水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図6に示す。

【実施例3】

【0211】

[ナフタレンジオールを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]

（付加工程）

ーカルボキシ基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成ー

多層カーボンナノチューブ粉末（純度90%、平均直径30nm、平均長さ3μm；サイエンスラボラトリー製）30mgを濃硝酸（60質量%水溶液、関東化学製）20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している（反応スキームに関する他の図に関しても同様）。

【0212】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作1回）。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0213】

（混合工程）

上記工程で得られたエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸5mgと1,5-ナフタレンジオール（和光純薬製）50mgを、ジメチルホルムアミド（和光純薬製）20mlに加えた後、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド（塩酸塩、ALDRICH製）30mgを、超音波分散機を用いて混合した。

【0214】

（塗布工程）

以上のようにして得られた塗料を、パスツールピペットでSiO₂/Si基板上に0.1ml程度滴下して塗布した。

【0215】

（硬化工程）

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を200℃で10分間加熱して、脱水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図7に示す。

【実施例 4】

【0216】

[ヘキシジオールを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]
(付加工程)

ーカルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成ー

多層カーボンナノチューブ粉末(純度90%、平均直径30nm、平均長さ3 μ m;サイエンスラボラトリー製)30mgを濃硝酸(60質量%水溶液、関東化学製)20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している(反応スキームに関する他の図に関しても同様)。

【0217】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した(以上で、洗浄操作1回)。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0218】

(混合工程)

上記工程で得られたエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸5mgと2,5-ジメチル-3-ヘキシノール-2,5-ジオール(和光純薬製)50mgを、ジメチルホルムアミド(和光純薬製)20mlに加えた後、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(塩酸塩、ALDRICH製)30mgを、グリセリン(関東化学製)5mlに加え、超音波分散機を用いて混合した。

【0219】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パストゥールピペットでSiO₂/Si基板上に0.1ml程度滴下して塗布した。

【0220】

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を200℃で10分間加熱して、脱水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図8に示す。

【実施例 5】

【0221】

[ブテンジオールを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]
(付加工程)

多層カーボンナノチューブ粉末(純度90%、平均直径30nm、平均長さ3 μ m;サイエンスラボラトリー製)30mgを濃硝酸(60質量%水溶液、関東化学製)20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している(反応スキームに関する他の図に関しても同様)。

【0222】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した(以上で、洗浄操作1回)。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0223】

(2-ブテン-1,4-ジオールの合成)

1,4-ジブプロモ-2-ブテン(ALDRICH製)1gと酢酸ナトリウム(和光純薬製)3gをエタノール中に加えた後、80℃の条件で還流を1時間行い、1,4-ジアセトキシ-2-ブテンを得た。1,4-ジアセトキシ-2-ブテンを30mlのエタノールに溶解し、水酸化ナトリウム水溶液(1mol/l)を20ml加え、2-ブテン-1,

4-ジオールを合成した。

【0224】

(混合工程)

上記工程で得られたエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸 5 mg と 2-ブテン-1, 4-ジオール 50 mg を、ジメチルホルムアミド (和光純薬製) 20 ml に加えた後、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド (塩酸塩、ALDRICH 製) 30 mg を超音波分散機を用いて混合した。

【0225】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パストゥールピペットで SiO₂/Si 基板上に 0.1 ml 程度滴下して塗布した。

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を 200℃ で 10 分間加熱して、脱水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図 9 に示す。

【実施例 6】

【0226】

[コンゴーレッドを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]

(付加工程)

ーカルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成ー

多層カーボンナノチューブ粉末 (純度 90%、平均直径 30 nm、平均長さ 3 μm; サイエンスラボラトリー製) 30 mg を濃硝酸 (60 質量% 水溶液、関東化学製) 20 ml に加え、120℃ の条件で還流を 20 時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図 3 に示す。なお、図 3 中カーボンナノチューブ CNT の部分は、2 本の平行線で表している (反応スキームに関する他の図に関しても同様)。

【0227】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000 rpm の条件で 15 分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水 10 ml に分散させて、再び 5000 rpm の条件で 15 分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した (以上で、洗浄操作 1 回)。この洗浄操作をさらに 5 回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0228】

(混合工程)

上記工程で得られたカーボンナノチューブカルボン酸 5 mg とコンゴーレッド 200 mg を、ジメチルホルムアミド (和光純薬製) 20 ml に加えた後、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド (塩酸塩、ALDRICH 製) 30 mg を超音波分散機を用いて混合した。

【0229】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パストゥールピペットで SiO₂/Si 基板上に 0.1 ml 程度滴下して塗布した。

【0230】

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を 200℃ で 10 分間加熱して、脱水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図 10 に示す。

【実施例 7】

【0231】

[cis-プラチンを使って架橋させた多層カーボンナノチューブ塗料、塗布膜の合成]

(付加工程)

ーカルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成ー

【0232】

多層カーボンナノチューブ粉末 (純度 90%、平均直径 30 nm、平均長さ 3 μm; サ

イエンスラボラトリー製) 30 mg を濃硝酸 (60 質量% 水溶液、関東化学製) 20 ml に加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している (反応スキームに関する他の図に関しても同様)。

【0233】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000 rpm の条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10 ml に分散させて、再び5000 rpm の条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した (以上で、洗浄操作1回)。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0234】

(混合工程)

上記工程で得られたエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸5 mg と cis-ジアミンジクロロプラチン (II) (ALDRICH 製) 50 mg を、ジメチルホルムアミド (和光純薬製) 20 ml に加えた後、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド (塩酸塩、ALDRICH 製) 30 mg を超音波分散機を用いて混合した。

【0235】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パストゥールピペットでSiO₂/Si基板上に0.1 ml 程度滴下して塗布した。

【0236】

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を200℃で10分間加熱して、脱水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図11に示す。

【実施例8】

【0237】

[多層カーボンナノチューブカルボン酸無水物塗料、塗布膜の合成]

(付加工程)

ーカルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成ー

【0238】

多層カーボンナノチューブ粉末 (純度90%、平均直径30 nm、平均長さ3 μm; サイエンスラボラトリー製) 30 mg を濃硝酸 (60 質量% 水溶液、関東化学製) 20 ml に加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブCNTの部分は、2本の平行線で表している (反応スキームに関する他の図に関しても同様)。

【0239】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000 rpm の条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10 ml に分散させて、再び5000 rpm の条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した (以上で、洗浄操作1回)。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0240】

(混合工程)

上記工程で得られたエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸10 mg を、ジメチルホルムアミド (和光純薬製) 20 ml に加えた後、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド (塩酸塩、ALDRICH 製) 30 mg を超音波分散機を用いて混合した。

【0241】

(塗布工程)

以上のようにして得られた塗料を、パストゥールピペットでSiO₂/Si基板上に0.1 ml 程度滴下して塗布した。

【0242】

(硬化工程)

以上のようにして本実施例の塗料が塗布された基板を 200℃で 10 分間加熱して、脱水縮合反応による重合を行い塗布膜を形成した。反応スキームを図 12 に示す。

【0243】

[評価試験(直流抵抗率の測定)]

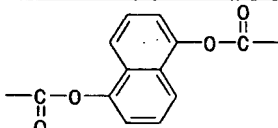
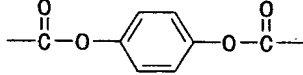
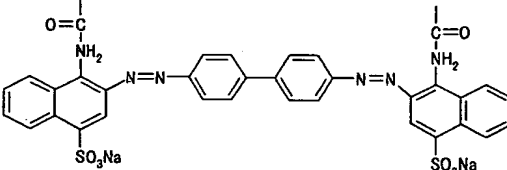
実施例 1 の塗布膜 (MWNT?net (グリセリン))、実施例 2 の塗布膜 (MWNT?net (ヒドロキノン))、実施例 3 の塗布膜 (MWNT?net (ナフタレンジオール))、実施例 4 の塗布膜 (MWNT-net (ヘキシンジオール))、実施例 5 の塗布膜 (MWNT-net (ブテンジオール))、実施例 6 の塗布膜 (MWNT-net (コンゴーレッド))、実施例 7 の塗布膜 (MWNT-net (cis-プラチン))、および実施例 8 の塗布膜 (MWNT-net (カルボン酸無水物)) の直流電流?電圧特性測定を行った。塗布膜の膜厚はそれぞれ 2 μm である。

【0244】

測定は、SiO₂/Si 基板上に成膜された塗布膜に、金電極を蒸着し、ピコアンメータ 4140B (ヒューレットパッカード製) を使って 2 端子法で行った。この測定結果から求めた各塗布膜の抵抗率を表 3 に示す。架橋構造を有するカーボンナノチューブにおいて、架橋分子を変えることにより抵抗率を制御できることが分かった。

【0245】

【表 3】

架橋体名	架橋部分の構造式	抵抗率 (Ωcm)
グリセリン	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	0.06
cis-プラチン	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{H}_2-\text{N}-\text{Pt}-\text{NH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0.13
ナフタレン ジオール		0.10
ブテンジオール	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}_2 \end{array}$	0.27
ヘキシン ジオール	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0.33
ヒドロキノン		0.85
MWNT無水物	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	0.97
コンゴールレッド		2.41

【実施例 9】

【0246】

[パターンニングを利用した抵抗素子の作製]

MWNT-net (ヒドロキノン) で厚さ ($2\mu\text{m}$)、幅 ($350\mu\text{m}$)、長さ ($500\mu\text{m}$) の $3.5\text{k}\Omega$ の抵抗素子を SiO_2/Si 基板上に作製した。

【0247】

実施例 2 の塗布膜 (MWNT-net (ヒドロキノン)) の表面に、スピンコーター (ミカサ社製、1H-DX2) を用い、レジスト剤 (長瀬産業製、NPR9710、粘度 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$) を、 2000rpm 、20 秒の条件で塗布し、ホットプレートにより 2 分間、 100°C で加熱して製膜させて、レジスト層を形成した。

【0248】

なお、レジスト剤 NPR9710 の組成は、以下の通りである。

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 50~80 質量%
- ・ノボラック樹脂: 20~50 質量%
- ・感光剤: 10 質量%未満

【0249】

カーボンナノチューブ層およびレジスト層が形成されたシリコンウエハーの当該レジスト層側の表面に、マスクアライナー (ミカサ製水銀灯、MA-20、波長 436nm) を用いて、光量 $12.7\text{mW}/\text{cm}^2$ 、4 秒の条件で、 $500\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ の形状に露光した。

【0250】

さらに、露光されたシリコンウエハーをホットプレートにより1分間、110℃で加熱した後、放冷し、現像液として東京応化工業製NMD-3（テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド 2.38質量%）を用い、現像機（AD-1200 滝沢産業）により現像を行った。

【0251】

以上のようにしてレジスト層が所定のパターンの形状に形成されたシリコンウエハーを、UVアッシャー（エキシマ真空紫外線ランプ、アトム技研製、EXM-2100BM、波長172nm）により、混合ガス（酸素10mL/min、窒素40mL/min）中200℃で加熱し、5時間紫外線（172nm）を照射することで酸素ラジカルを発生させカーボンナノチューブ構造体層におけるレジスト層で保護されていない部分を除去した。次に、カーボンナノチューブ層の上層として残存しているレジスト層をアセトンで洗い流すことにより洗浄して除去した。上記の方法で厚さ（2μm）、幅（350μm）、長さ（500μm）の抵抗素子が得られた。この抵抗素子の抵抗値をピコアンメータ4140B（ヒューレットパッカード製）で測定し、3.5kΩであることを確認した。

【実施例10】

【0252】

[サーミスタ]

実施例10に示した方法で、MWNT?net（グリセリン）の抵抗素子（45Ω厚さ（2μm）、幅（80μm）、長さ（500μm））とMWNT?net（ヒドロキノン）の抵抗素子（3.5kΩ、厚さ（2μm）、幅（350μm）、長さ（500μm））をSiO₂/Si基板上にそれぞれ作製した。

【0253】

それぞれの抵抗値の温度変化を、（デジタルマルチメータと自作の高温電気炉を組み合わせて作製した測定器で）測定した。図13に見られるようにMWNT?net（ヒドロキノン）は温度の上昇とともに抵抗値が大幅に減少しており、電気抵抗率の温度依存性を示しており、NTCサーミスタとして作用することが分かる。また、グリセリンを架橋剤として用いた場合も、変化率は小さいが抵抗率の温度依存性を示しており、電源の種類や用途によっては、これもサーミスタとして用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0254】

【図1】図1は本発明の抵抗素子の模式図を示したものである。

【図2】図2は本発明の抵抗素子の製造方法の一例を説明するための基体表面の模式断面図であり、製造工程添って（a）～（e）の順に示したものである。

【図3】図3は実施例1中の（付加工程）におけるカーボンナノチューブカルボン酸の合成の反応スキームである。

【図4】図4は実施例1中の（付加工程）におけるエステル化の反応スキームである。

【図5】図5は実施例1中の（架橋工程）におけるエステル交換反応による架橋の反応スキームである。

【図6】図6は実施例2中の（架橋工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

【図7】図7は実施例3中の（架橋工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

【図8】図8は実施例4中の（架橋工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

【図9】図9は実施例5中の（架橋工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

【図10】図10は実施例6中の（架橋工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

【図 1 1】図 1 1 は実施例 7 中の（架橋工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

【図 1 2】図 1 2 は実施例 8 中の（架橋工程）における脱水縮合反応による架橋の反応スキームである。

【図 1 3】図 1 3 は実施例 1 0 で測定した抵抗値の温度変化の測定結果を示すグラフである。

【符号の説明】

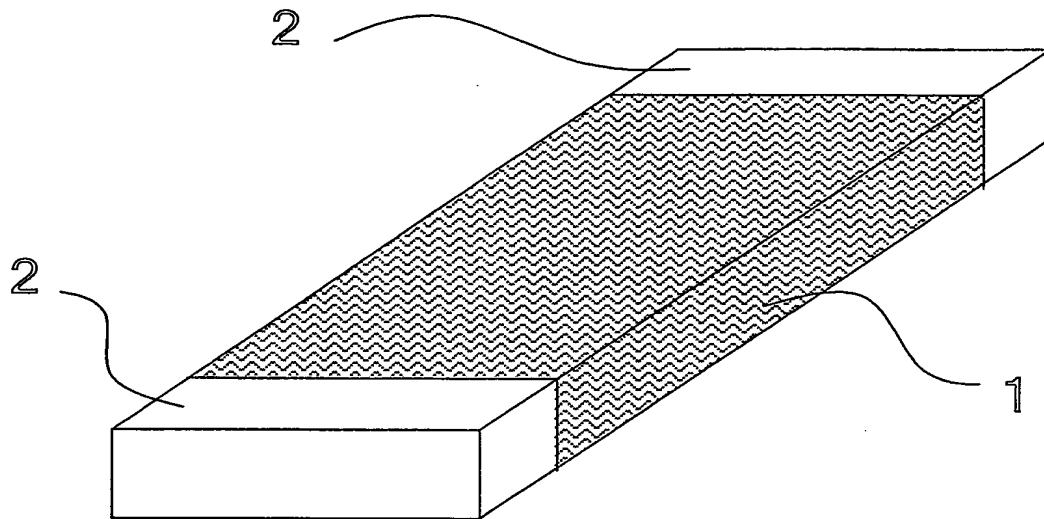
【 0 2 5 5 】

1：カーボンナノチューブ構造体、 2：電極

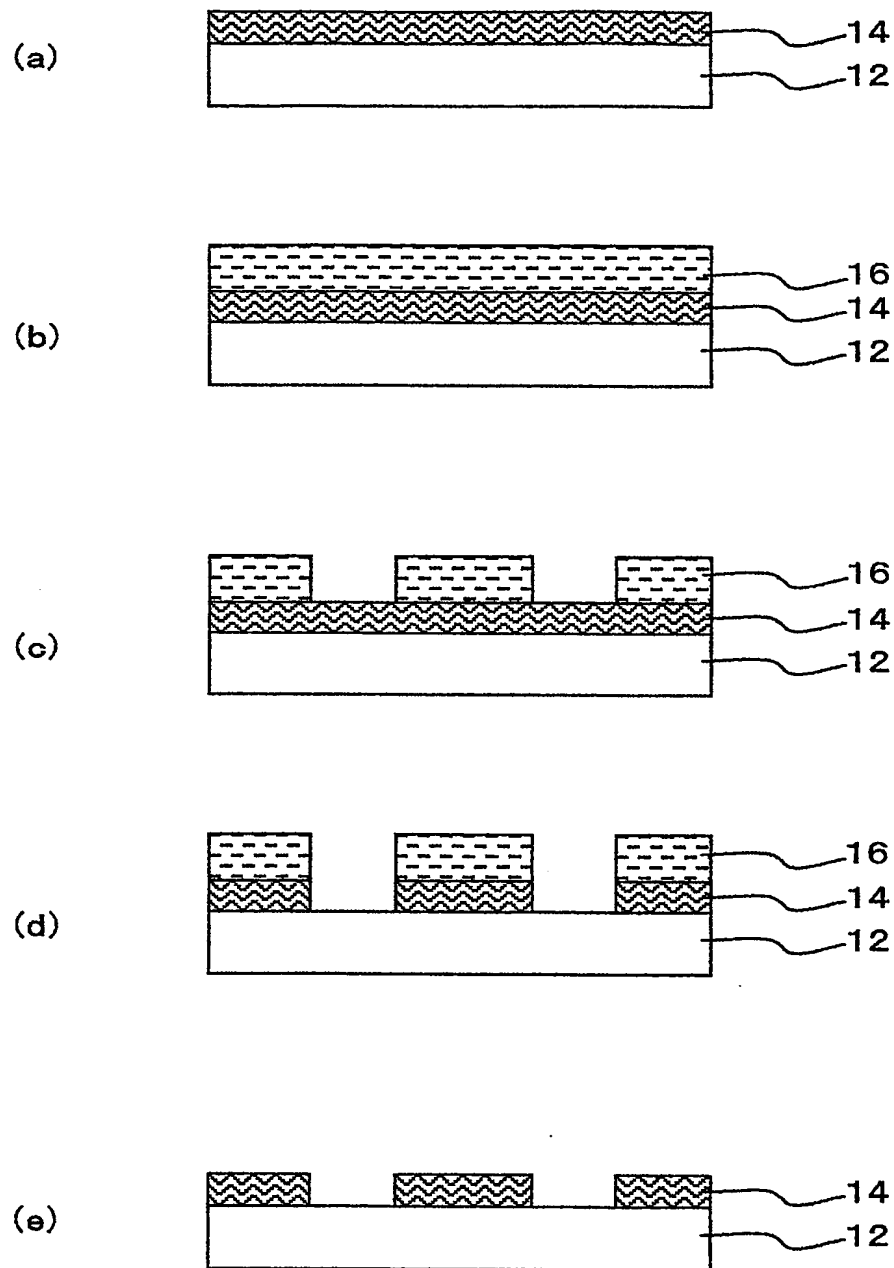
1 2：基体、 1 4：カーボンナノチューブ構造体層、 1 6：レジスト層、

【書類名】図面

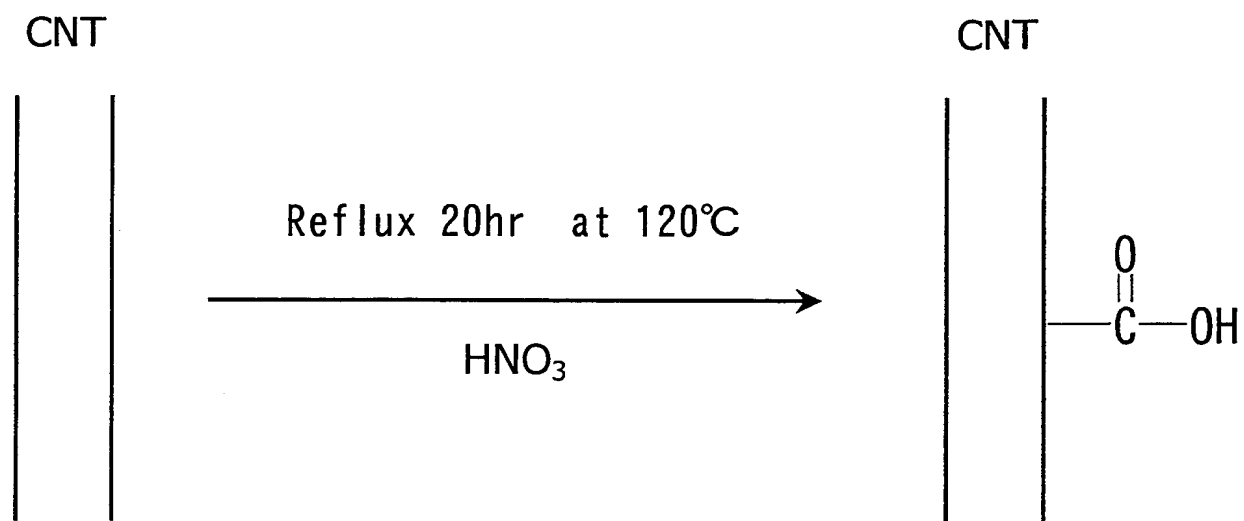
【図 1】



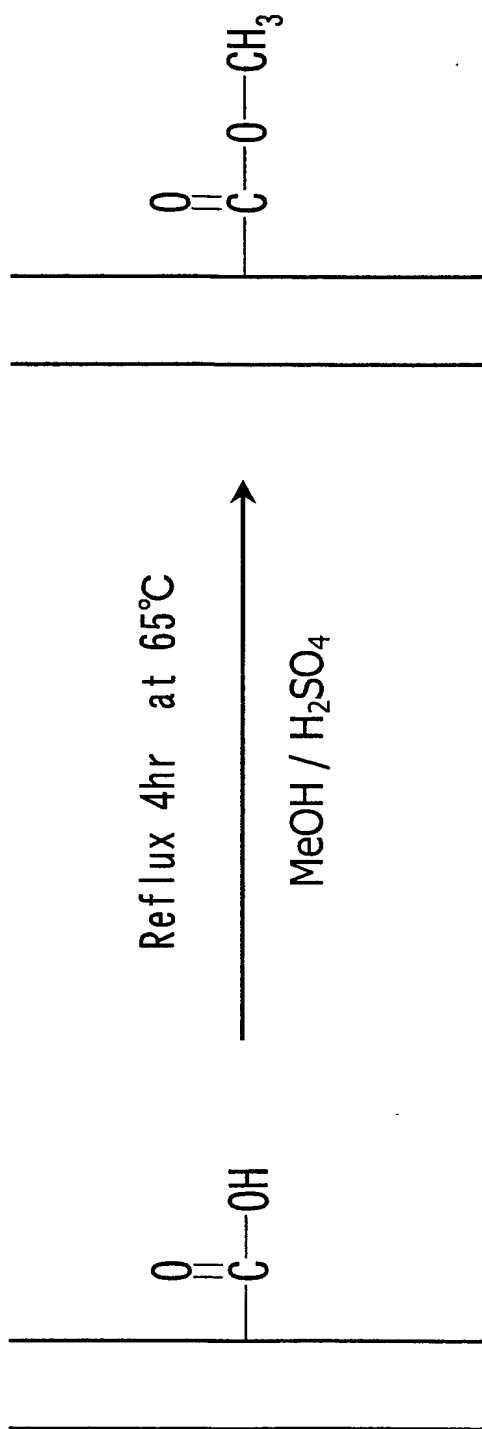
【図 2】



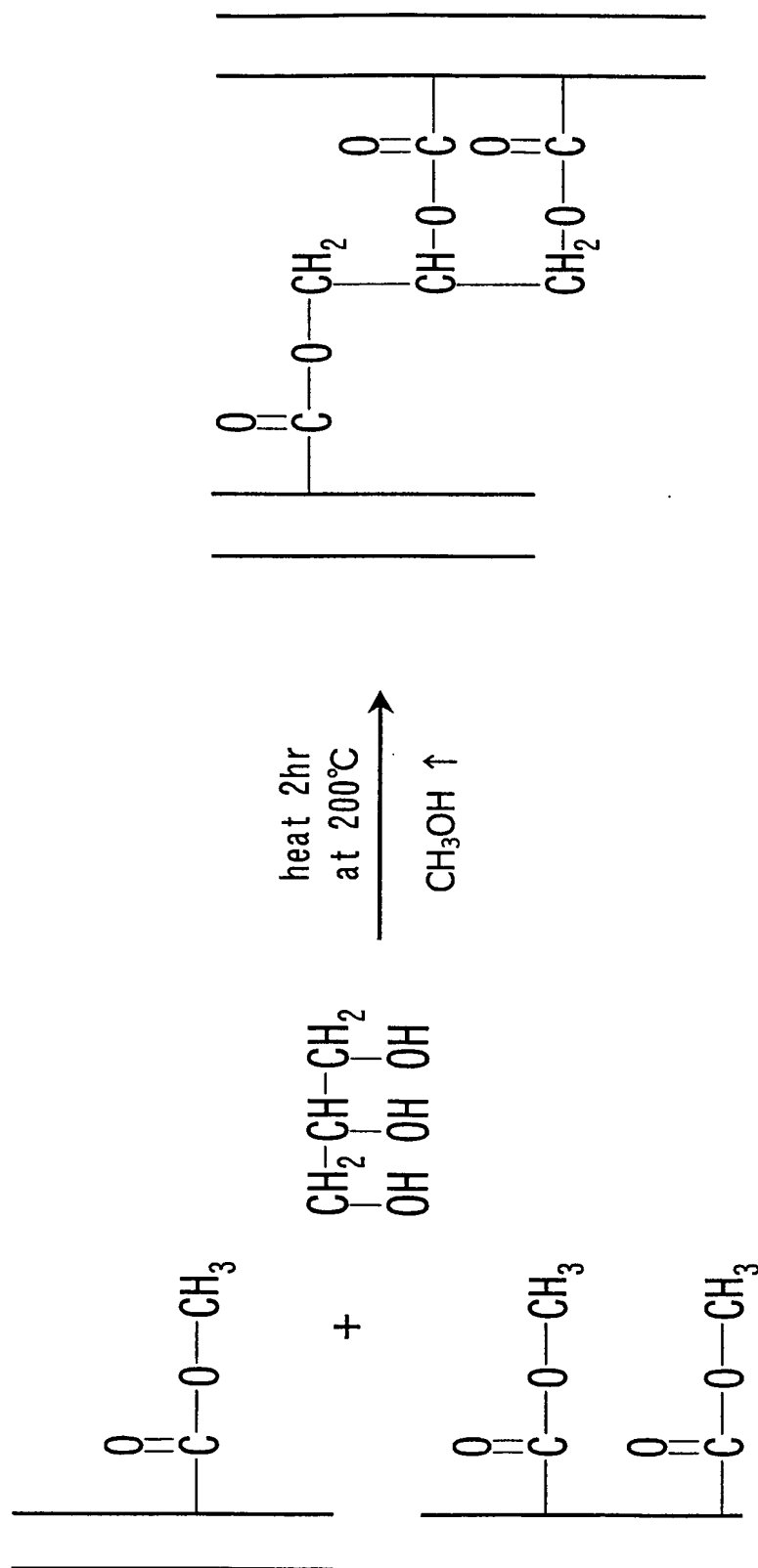
【図 3】



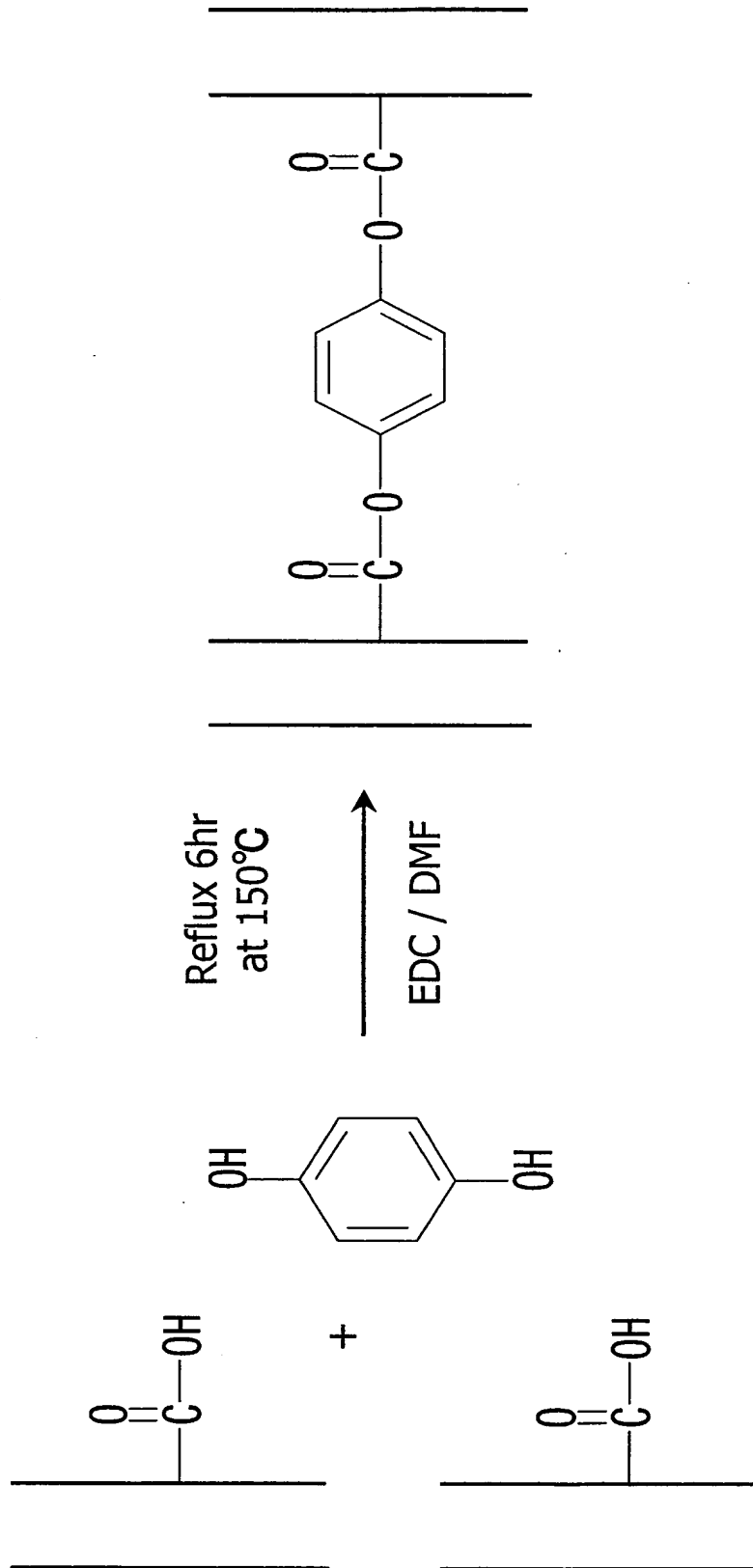
【図 4】



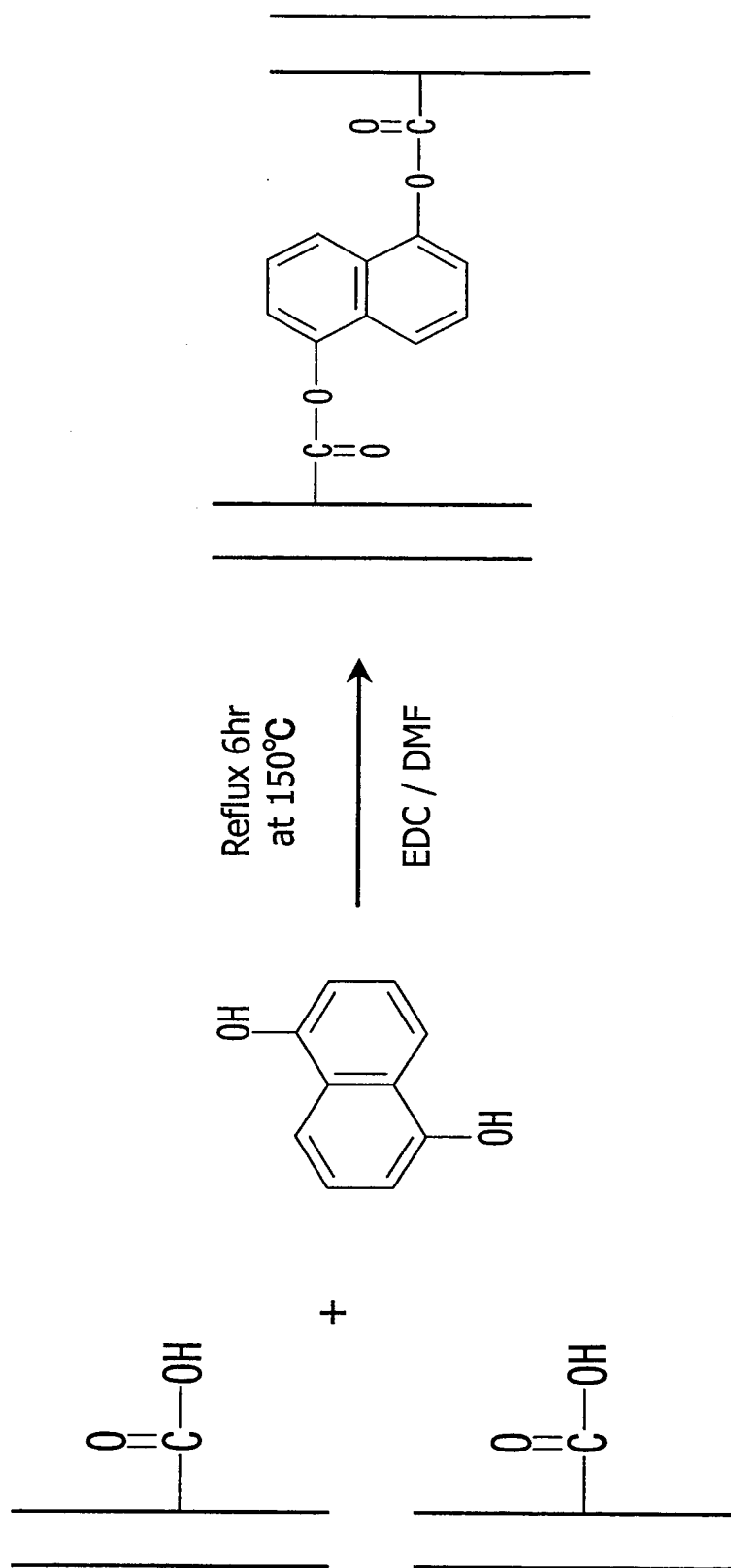
【図 5】



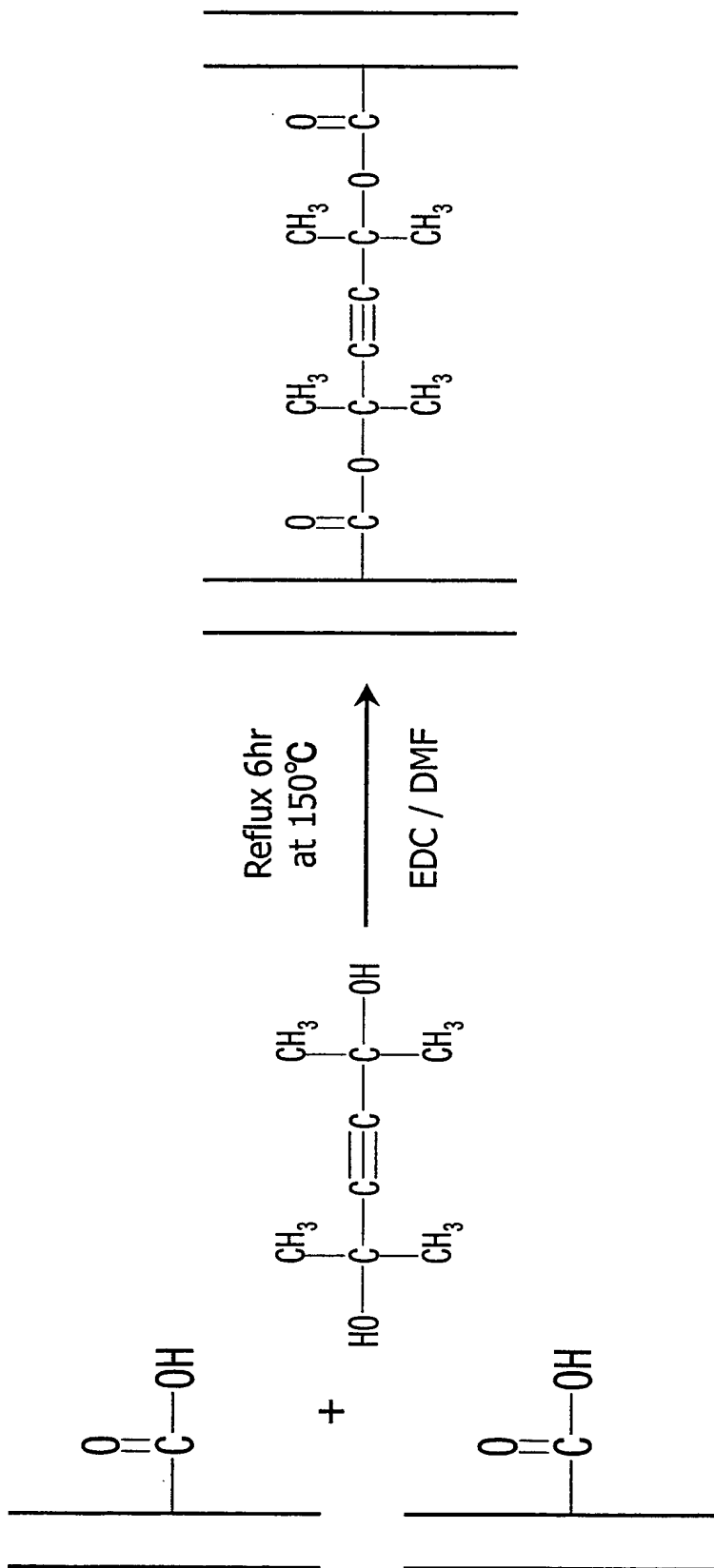
【図 6】



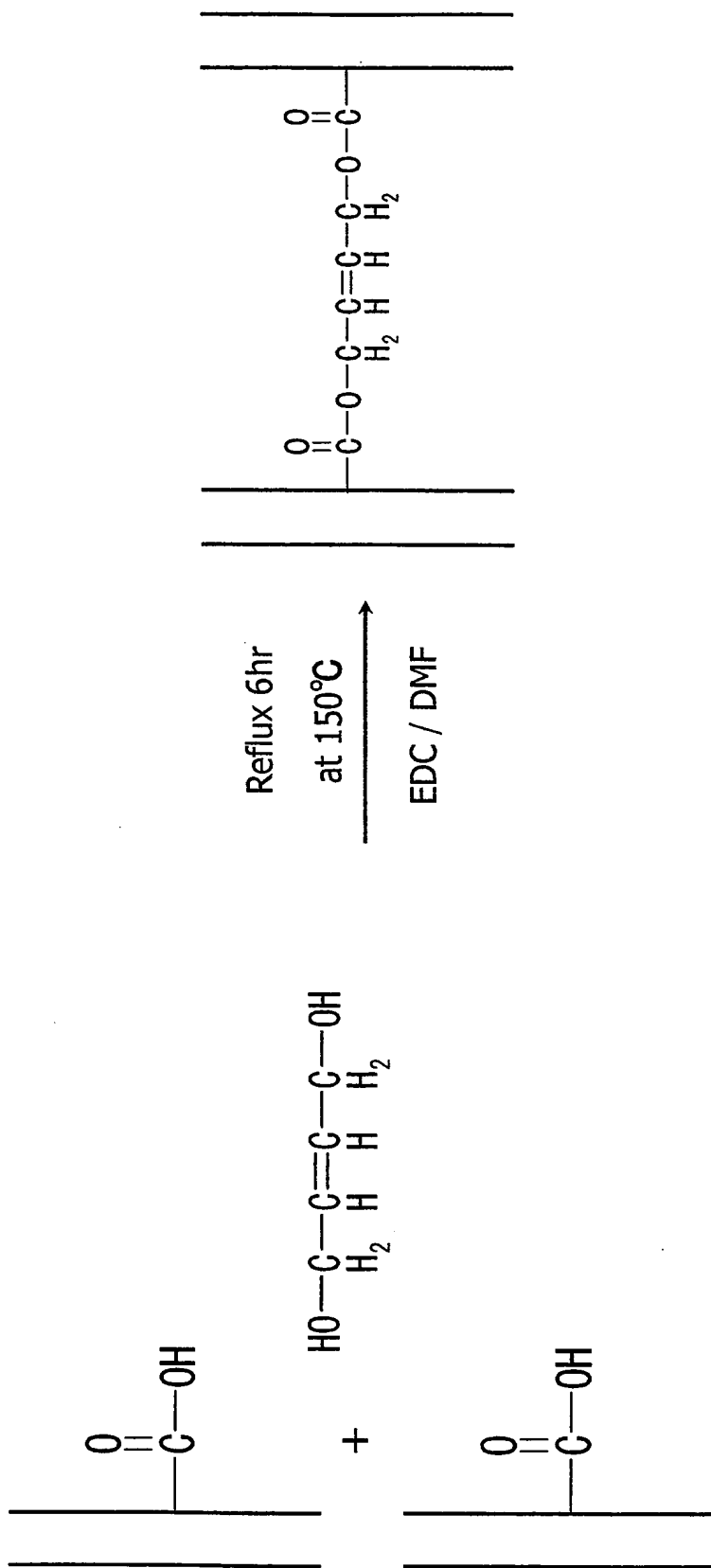
【図 7】



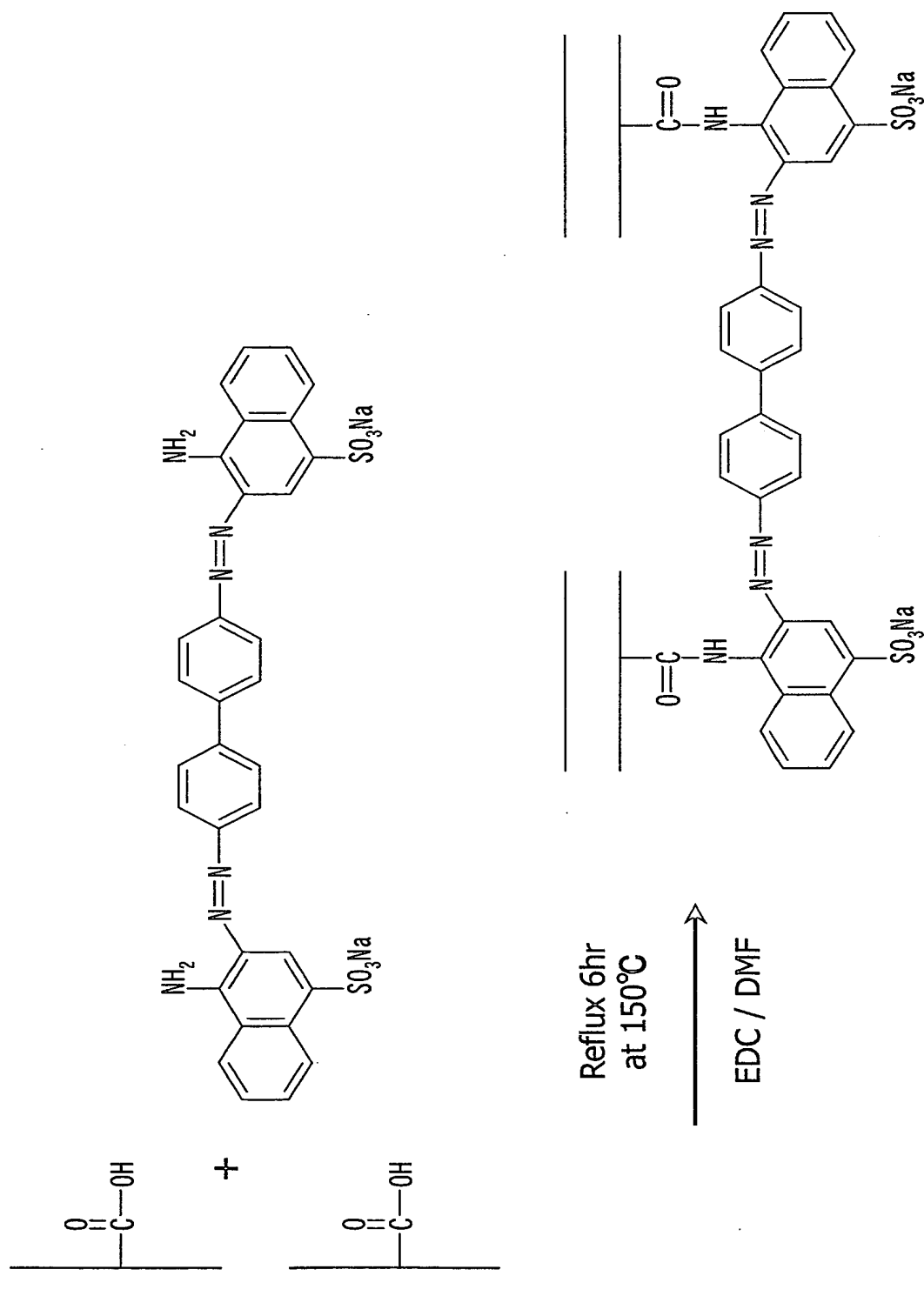
【図 8】



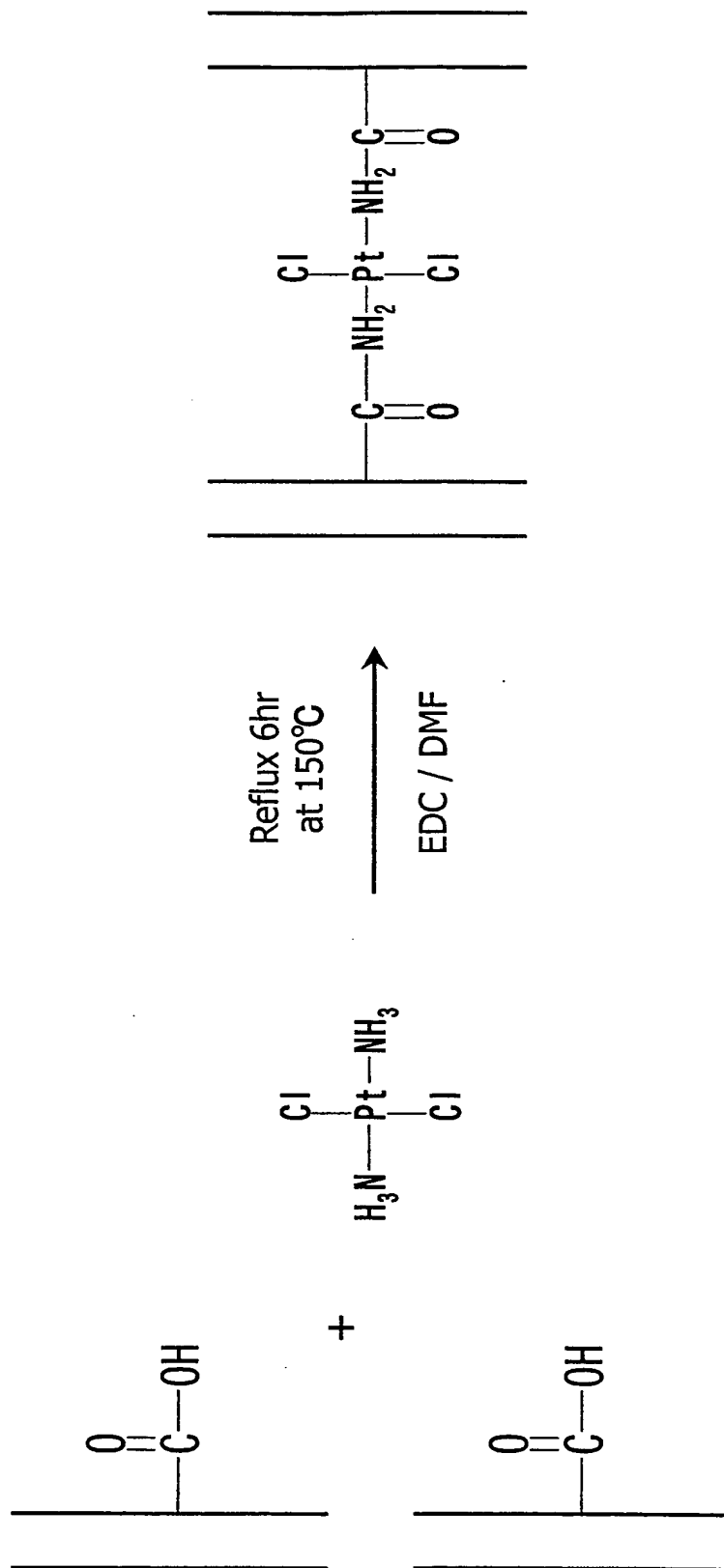
【図 9】



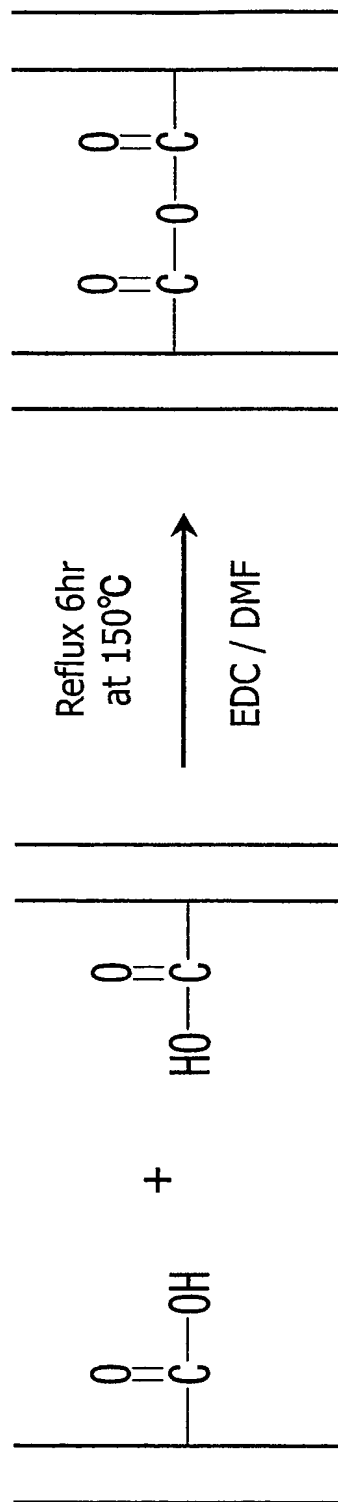
【図 10】



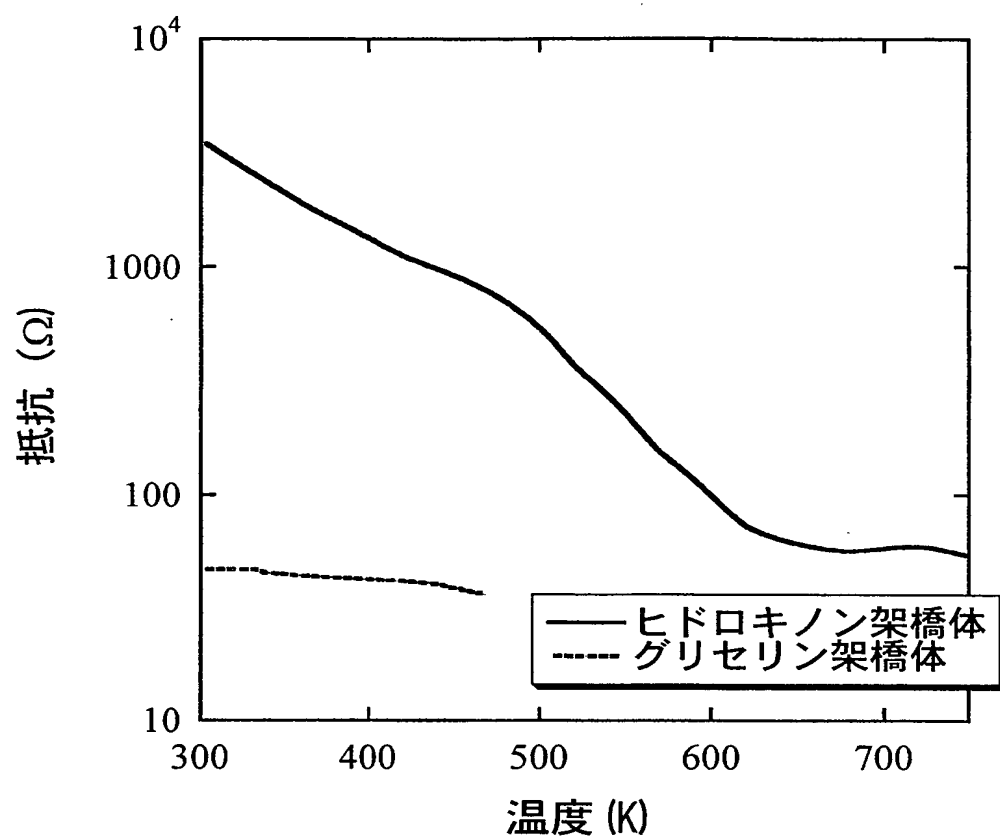
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定性に優れた電気抵抗体を備えた抵抗素子およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 基体 1 2 の表面に、少なくとも、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層 1 4 により構成された電気抵抗体を備える抵抗素子、並びに、基体 1 2 の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブを含む溶液を塗布する塗布工程と、塗布後の前記溶液を硬化して、電気抵抗体として用いられ、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層 1 4 を形成する架橋工程とを含む抵抗素子の製造方法である。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 2 9 9 2 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社